

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

H/40023-407

(1)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/00042 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A23K 1/00,
1/165

Poststrasse 26, D-67480 Edenkoben (DE). MEESTERS,
Gabriel, Marinus, H. [NL/NL]; Hof van Saffier 9,
NL-2614 TJ Delft (NL). ANDELA, Carl, Sidonius,
Maria [NL/NL]; Grabijnhof 7, NL-2625 LL Delft (NL).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05793

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juni 2000 (23.06.2000)

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner, Riedl, Peter usw.; Re-
itstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679
München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 29 257.4 25. Juni 1999 (25.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HARZ, Hans-Peter,
[DE/DE]; Am Mönchsbusch 22, D-67373 Dudenhofen
(DE). BETZ, Roland [DE/DE]; Im Brühl 5, D-67150
Niederkirchen (DE). SCHÖNER, Franz-Josef [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER-COATED, GRANULATED ENZYME-CONTAINING FEED ADDITIVES AND METHOD FOR THE
PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYMERBESCHICHTETE, GRANULIERTE ENZYMHALTIGE FUTTERMITTELZUSÄTZE UND VER-
FAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a polymer-coated, granulated enzyme-containing feed ad-
ditive, to the polymer-coated feed additives obtained through said method and to pelletized feed compositions which are produced
using the polymer-coated additives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines polymerbeschichteten, granulierten, enzymhal-
tigen Futtermittelzusatzes, die auf diese Weise erhältlichen polymerbeschichteten Futtermittelzusätze sowie pelletierte Futtermittel-
zusammensetzungen, welche unter Verwendung der polymerbeschichteten Zusätze hergestellt werden.

WO 01/00042 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Polymerbeschichtete, granuliert enzymhaltige Futtermittelzusätze und Verfahren zu deren Herstellung

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Verfahren zur Herstellung polymerbeschichteter, granulierter, enzymhaltiger Futtermittelzusätze, die auf diese Weise hergestellten polymerbeschichteten Granulate, sowie pelletierte Futtermittelzusammensetzungen, welche unter Verwendung der polymerbeschichteten Granulate erhältlich sind.

Es ist allgemein üblich, Tierfutter Enzyme zuzugeben, um eine bessere Futterverwertung zu gewährleisten. Außerdem ist es gängige Praxis, Tierfutter in pelletierter Form zu verfüttern, da eine Pelletierung nicht nur die Futteraufnahme erleichtert, sondern auch die Handhabung des Futters verbessert. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass bestimmte Futterbestandteile durch Pelletierung besser verdaut werden und dem Futter zugesetzte Inhaltsstoffe, wie z. B. Vitamine, Enzyme, Spurenelemente, in der Futtermischung besser eingeschlossen werden können.

Zur Verbesserung der Haltbarkeit solcher Futterpräparate ist außerdem eine Hitzebehandlung von Vorteil. Eine Hitzebehandlung erfolgt auch im Rahmen des für die Konditionierung erforderlichen Pelletierens, bei dem das Futter mit Dampf versetzt und dadurch erhitzt und befeuchtet wird. Beim eigentlichen Pelletierschritt wird das Futter durch eine Matrize (Lochplatte) gedrückt. Andere in der Futtermittelindustrie zum Einsatz kommende Prozesse sind das Extrudieren und Expandieren. Die Hitzeeinwirkung bei all diesen Prozessen stellt insbesondere dann ein Problem dar, wenn Enzyme, die in der Regel thermisch instabil sind, in der Zusammensetzung enthalten sind. Es wurden daher verschiedene Anstrengungen unternommen, die thermische Stabilität und insbesondere die Pelletierstabilität enzymhaltiger Futtermittelzusammensetzungen zu verbessern.

40

45

2

In der EP-A-0 257 996 wird beispielsweise vorgeschlagen, Enzyme für Futtermischungen dadurch zu stabilisieren, dass sie im Gemisch mit einem Träger, der einen Hauptanteil an Getreidemehl aufweist, pelletiert werden.

5

In der WO 92/12645 wird vorgeschlagen, Futtermittelenzyme in sogenanntes T-Granulat einzuarbeiten. Dieses T-Granulat umfasst einen Anteil von 2 bis 40 Gew.-% Cellulosefasern. Dieses spezielle Granulat wird dann in spezifischer Weise beschichtet. Die Beschichtung umfasst einen hohen Anteil, vorzugsweise etwa 60 bis 65 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffes, wie z. B. Kaolin, Magnesiumsilicat oder Calciumcarbonat. Wie aus den Ausführungsbeispielen der WO 92/12645 hervorgeht, ist eine einstufige Auftragung der Beschichtung nicht möglich. Vielmehr müssen in mehreren Schritten abwechselnd ein hochschmelzendes Fett oder Wachs und der Füllstoff auf das T-Granulat aufgetragen werden. Die Nachteile des in diesem Stand der Technik vorgeschlagenen Lösungswegs für eine Verbesserung der Pelletierstabilität sind evident. Zum einen ist ein ganz spezielles Trägermaterial zwingend erforderlich, zum anderen ist eine aufwendige mehrstufige Beschichtung des Trägermaterials notwendig.

Mit Fett oder Wachs beschichtete Granulate weisen zudem Nachteile auf. Trotz Trennmittel neigen diese Produkte während der Lagerung zum Verkleben. Aufgrund der Hydrophobie der Beschichtung lösen sich die Granulate viel schlechter auf. Es konnte gezeigt werden, dass durch diese spezielle Beschichtungsarten die Bioverfügbarkeit der Inhaltsstoffe der Granulate verringert wird.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung neuartige pelletierstabile Futtermittelzusätze, die oben genannte Nachteile nicht aufweisen, und Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen. Erfindungsgemäß wurde überraschenderweise festgestellt, dass pelletierstabile Futtermittelzusätze auch unabhängig von dem aus dem Stand der Technik bekannten T-Granulat-Träger herstellbar sind, wenn man ein enzymhaltiges Rohgranulat mit einem füllstofffreien organischen Polymerüberzug versieht. Überraschenderweise konnte außerdem festgestellt werden, dass die erfindungsgemäßen polymerbeschichteten Futtermittelzusätze eine ausgezeichnete Pelletierstabilität besitzen, einen wirksamen Schutz vor Enzymexposition bieten, die Lagerstabilität der Futtermittelzusätze und insbesondere die Stabilität in Mineralfutter und Mineralprämix deutlich verbessern.

3

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines polymerbeschichteten, granulierten, enzymhaltigen Futtermittelzusatzes, wobei man

- 5 (1) ein Gemisch umfassend einen futtermitteltauglichen Träger und wenigstens ein Enzym zu einem Rohgranulat verarbeitet; und
- (2) das Rohgranulat, vorzugsweise nach Trocknung, z. B. auf eine Restfeuchte von kleiner etwa 10 Gew.-%, mit einem futtermitteltauglichen organischen Polymer beschichtet, indem man das
- 10 Rohgranulat
- (2a) in einem Wirbelbett mit einer Schmelze, einer Lösung oder einer Dispersion des organischen Polymers besprüht oder
- 15 in einem Wirbelbett eine Pulverbeschichtung mit dem organischen Polymer durchführt; oder
- (2b) in einem Mischer durch Aufschmelzen des organischen Polymers beschichtet, oder mit einer Schmelze, einer Lösung
- 20 oder einer Dispersion des organischen Polymers besprüht oder eine Pulverbeschichtung mit dem organischen Polymer durchführt;
- und das jeweils erhaltene polymerbeschichtete Granulat gegebenenfalls nachtrocknet, abkühlt und/oder von Grobanteilen befreit.
- 25

Das Rohgranulat kann dabei auf verschiedenste Weise hergestellt werden. Beispielsweise kann man ein Gemisch, umfassend den futtermitteltauglichen Träger und eine Lösung wenigstens eines Enzyms durch Extrusion, Mischergranulation, Wirbelschichtgranulation, Telleragglomeration oder Kompaktierung in an sich bekannter Weise zu einem Rohgranulat verarbeiten. Bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Mischergranulation oder Extrusion. Insbesondere

30 durch Extrusion wird eine homogene Korngröße, d. h. enge Korngrößenverteilung des Granulats, gewährleistet. Abschließend wird das Rohgranulat vorzugsweise getrocknet.

Außerdem kann es je nach Extrusionsprozess erforderlich sein, das

40 noch feuchte Rohgranulat vor Durchführung der Trocknung und Polymerbeschichtung zu sphäronisieren, wodurch insbesondere die Bildung unerwünschter Staubanteile verringert wird.

4

Bevorzugt ist eine Herstellung des Rohgranulats im Extruder, gegebenenfalls gefolgt von einem Sphäronisierungsschritt. Ein derartiger Granulierprozess umfasst im Wesentlichen folgende Schritte:

5

- 1) Anmischen der zu granulierenden Masse
- 2) Extrudierung
- 3) Sphäronisierung (optional)
- 4) Trocknung

10

Das Anmischen erfolgt dabei in einem Mischer bzw. Knetter. Dazu werden die Feststoffe (z. B. Maisstärke-Träger) mit der flüssigen Phase (z. B. Enzymlösung) intensiv vermischt. Wichtig für den späteren Extrusionsschritt ist die Einstellung der richtigen Konsistenz; dies geschieht über die Variation der Flüssigkeitsmenge. Da in der Regel auf eine bestimmte Enzymaktivität eingestellt werden muss, kann die Menge an Enzymlösung nicht frei variiert werden. Die Konsistenz wird daher durch Zusatz von Wasser oder einer wässrigen Lösung, die gegebenenfalls einen Binder enthält, eingestellt.

20

Das Extrudieren erfolgt in einem Apparat, bei dem die zu granulierende Masse durch eine Matrize gedrückt wird. Der Lochdurchmesser der Matrize bestimmt den Teilchendurchmesser und liegt zwischen 0,5 und 2 mm. Die ausgeformten Stränglinge gelangen in den anschließenden Spheronizer. Bei richtiger Konsistenz der zu granulierenden Masse ergibt sich ein nur geringer Temperaturanstieg beim Passieren der Matrize (bis ca. 20 °C). Ist die Masse zu trocken, ist der Temperaturanstieg und der Druckaufbau viel höher, was zu teilweisem Verlust an Enzymaktivität führen kann.

30

Geeignete Extruder werden z. B. als Domextruder oder Korbextruder bezeichnet und unter anderem von Firmen wie Fitzpatrick oder Bepex vertrieben.

35

Der Spheronizer besteht im Wesentlichen aus einer horizontal rotierenden Scheibe, auf der die Stränglinge durch die Zentrifugalkraft an die Wand gedrückt werden. Die Stränglinge brechen an den durch den Extrusionsprozess vorgegebenen Mikrokerben auf, so dass zylinderförmige Teilchen mit einem Verhältnis von Durchmesser zu Längen von etwa 1:1,3 bis 1:3 entstehen. Durch die Beanspruchung im Spheronizer werden die zunächst zylinderförmigen Teilchen etwas gerundet.

40

Schließlich werden die Teilchen getrocknet. Dies geschieht bevorzugt in einem Wirbelschichttrockner, in dem erwärmte Luft von unten durch die Produktschicht geleitet wird. Die Luftmenge wird

45

5

daher so eingestellt, dass die Teilchen fluidisiert werden und wirbeln. Durch den Wärmeübergang Luft/Teilchen wird das Wasser verdunstet. Da enzymhaltige Produkte sehr temperaturlabil sind, ist darauf zu achten, dass die Produkttemperatur nicht zu hoch ansteigt, d. h. in der Regel nicht über 50 °C, bevorzugt nicht über 40 bis 45 °C. Die Trocknung kann kontinuierlich und diskontinuierlich erfolgen.

Nach der Trocknung kann das Granulat noch mittels eines Siebes fraktioniert werden (optional). Grob- und Feingut können gemahlen und in den Mischer zum Anmischen der Granuliermasse rückgeführt werden.

Granulierung und/oder Polymerbeschichtung können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Granulieren und Polymerbeschichtung können außerdem als getrennte Verfahrensschritte oder aneinander gekoppelt durchgeführt werden.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Rohgranulat in einem Wirbelbett vorgelegt, verwirbelt und mit durch Aufsprühen einer wässrigen oder nichtwässrigen, vorzugsweise wässrigen, Lösung oder Dispersion des organischen Polymers beschichtet. Dazu verwendet man vorzugsweise eine möglichst hochkonzentrierte, noch sprühfähige Flüssigkeit, wie z. B. eine 10 bis 50 gew.-%ige wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion wenigstens eines Polymers, das ausgewählt ist unter

- a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 400 bis 15 000, wie z. B. etwa 400 bis 10 000;
- b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 20 000, wie z. B. etwa 7 700 bis 14 600; insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;
- c) Polyvinylpyrrolidon mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 7 000 bis 1 000 000, wie z. B. etwa 44 000 bis 54 000;
- d) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30 000 bis 100 000, wie z. B. etwa 45 000 bis 70 000;

e) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 10 000 bis 200 000, wie z. B. etwa 20 000 bis 100 000; und

5 f) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6 000 bis 80 000, wie z. B. etwa 12 000 bis 65 000.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante verwendet man
10 zur Beschichtung eine 10 bis 40 gew.-%ige, vorzugsweise etwa 20 bis 35 gew.-%ige, sprühfähige wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion wenigstens eines Polymers, das ausgewählt ist unter:

15 g) Alkyl(meth)acrylat-Polymeren und -Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100 000 bis 1 000 000; insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymeren und Methylacrylat/Ethylacrylat-Copolymeren; und

20 h) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 250 000 bis 700 000, ggf. stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon.

Im Allgemeinen wird man wässrige Lösungen oder wässrige Disper-
25 sionen aus folgenden Gründen bevorzugen: Es sind keine besonderen Maßnahmen zur Aufarbeitung bzw. Rückgewinnung der Lösungsmittel notwendig; es sind keine besonderen Maßnahmen zum Explosionsschutz erforderlich; einige Beschichtungsmaterialien werden bevorzugt als wässrige Lösungen oder Dispersionen angeboten.

30

In Sonderfällen kann jedoch auch der Einsatz einer nichtwässrigen Lösung oder Dispersion von Vorteil sein. Das Coatingmaterial löst sich sehr gut bzw. es kann ein vorteilhaft großer Anteil des Coatingmaterials dispergiert werden. Auf diese Weise kann eine
35 Sprühflüssigkeit mit höherem Feststoffanteil versprüht werden, was zu kürzeren Prozesszeiten führt. Die niedrigere Verdampfungsenthalpie des nichtwässrigen Lösungsmittels führt ebenfalls zu kürzeren Prozesszeiten.

40 Erfindungsgemäß brauchbare Dispersionen erhält man, indem man obige Polymere in einer wässrigen oder nichtwässrigen, vorzugsweise wässrigen Flüssigphase, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines üblichen Dispergierhilfsmittels, dispergiert. Das Aufsprühen einer Polymerlösung oder Dispersion wird vorzugsweise so
45 durchgeführt, dass man das Rohgranulat in einer Wirbelschichtapparatur oder einem Mischer vorlegt und unter gleichzeitigem Erwärmen der Vorlage das Sprühgut aufsprüht. Die Energiezufuhr er-

folgt in der Wirbelschichtapparatur durch Kontakt mit erwärmtem Trocknungsgas, häufig Luft, im Mischer durch Kontakt mit der beheizten Wandung und gegebenenfalls mit beheizten Mischwerkzeugen. Eine Vorwärmung der Lösung oder Dispersion kann dann sinnvoll
5 sein, wenn dadurch Sprühgut mit höherem Trockensubstanzanteil versprüht werden kann. Im Falle der Verwendung von organischen Flüssigphasen ist eine Lösungsmittelrückgewinnung zweckmäßig. Die Produkttemperatur während des Coatings sollte im Bereich von etwa 35 bis 50 °C liegen. Das Coating kann in der Wirbelschichtappara-
10 tur prinzipiell im Bottom-Spray-Verfahren (Düse sitzt im Anströmboden und sprüht nach oben) oder im Top-Spray-Verfahren (Coating wird von oben in die Wirbelschicht eingesprüht) durchgeführt werden.

15 Als Beispiele für geeignete Polyalkylenglycole a) sind zu nennen: Polypropylenglycole und insbesondere Polyethylenglycole unterschiedlicher Molmasse, wie z. B. PEG 4000 oder PEG 6000, erhältlich von der BASF AG unter den Handelsnamen Lutrol E 4000 und Lutrol E 6000.

20

Als Beispiele für obige Polymere b) sind zu nennen: Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolymere sowie Blockcopolymere, aufgebaut aus Polyethylenoxid- und Polypropylenoxidblöcken, wie z. B. Polymere, die von der BASF AG
25 unter der Handelsbezeichnung Lutrol F68 und Lutrol F127 erhältlich sind.

Von den Polymeren a) und b) können vorzugsweise hochkonzentrierte Lösungen von bis zu etwa 50 Gew.-%, wie z. B. etwa 30 bis
30 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiele für obige Polymere c) sind zu nennen: Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise von der BASF AG unter dem Handelsnamen Kollidon oder Luviskol vertrieben werden. Von diesen
35 Polymeren können hochkonzentrierte Lösungen mit einem Feststoffanteil von etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, vorteilhaft eingesetzt werden.

40 Als Beispiel für oben genannte Polymere d) ist zu nennen: ein Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeres, welches von der BASF AG unter der Handelsbezeichnung Kollidon VA64 vertrieben wird. Von diesen Copolymeren können hochkonzentrierte Lösungen von etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, besonders
45 vorteilhaft eingesetzt werden.

8

Als Beispiel für obige Polymere e) sind zu nennen: Produkte, wie sie beispielsweise von der Fa. Hoechst unter der Handelsbezeichnung Mowiol vertrieben werden. Von diesen Polymeren können Lösungen mit einem Feststoffanteil im Bereich von etwa 8 bis 20 Gew.-% vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiele für geeignete Polymere f) sind zu nennen: Hydroxypropylmethylcellulosen, wie sie z. B. vertrieben werden von Shin Etsu unter dem Handelsnamen Pharmacoat.

10

Als Beispiele für oben genannte Polymere g) sind zu nennen: Alkyl(meth)acrylat-Polymere und -Copolymere, deren Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist. Als konkrete Beispiele für geeignete Copolymere sind zu nennen: Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymere, welche beispielsweise unter den Handelsnamen Kollicoat EMM 30D von der BASF AG oder unter dem Handelsnamen Eutragit NE 30 D von der Fa. Röhm vertrieben werden; sowie Methacrylat/Ethylacrylat-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Kollicoat MAE 30DP von der BASF AG oder unter dem Handelsnamen Eutragit 30/55 von der Fa. Röhm vertrieben werden. Derartige Copolymere können beispielsweise als 10 bis 40 gew.-%ige Dispersionen erfindungsgemäß verarbeitet werden.

Als Beispiele für obige Polymere h) sind zu nennen: Polyvinylacetat-Dispersionen, welche mit Polyvinylpyrrolidon stabilisiert sind und beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Kollicoat SR 30D von der BASF AG vertrieben werden (Feststoffgehalt der Dispersion etwa 20 bis 30 Gew.-%).

30 Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Rohgranulat in einem Wirbelbett vorgelegt und pulverbeschichtet. Die Pulverbeschichtung wird vorzugsweise mit einem Pulver eines festen Polymers durchgeführt, das ausgewählt ist unter Hydroxypropylmethylcellulosen (HPMC) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6 000 bis 80 000; im Gemisch mit einem Weichmacher. Für eine Pulverbeschichtung eignen sich auch alle anderen Coatingmaterialien, die pulverförmig vorliegen können und weder als Schmelze noch als hochkonzentrierte Lösung (z. B. der Fall bei HPMC) aufgetragen werden können.

Die Pulverbeschichtung wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man das Coatingmaterial kontinuierlich dem im Wirbelbett vorgelegten Rohgranulat zudosiert. Die feinen Partikel des Coatingmaterials (Partikelgröße im Bereich von etwa 10 bis 100 µm) legen sich an die relativ raue Oberfläche des Rohgranulats. Durch Einsprühen einer Weichmacherlösung werden die Coatingmaterialteil-

chen miteinander verklebt. Beispiele für geeignete Weichmacher sind Polyethylenglykollösungen, Triethylcitrat, Sorbitlösungen, Paraffinöl und dergleichen. Zur Entfernung des Lösungsmittels erfolgt die Beschichtung unter leichtem Erwärmen. Die Produkttemperatur liegt dabei bei weniger als etwa 60 °C, wie z. B. bei etwa 40 bis 50 °C.

Prinzipiell kann die Pulverbeschichtung auch in einem Mischer durchgeführt werden. In diesem Fall wird das Pulvergemisch zudosiert und ebenfalls mit einer Düse der Weichmacher eingedüst. Die Trocknung erfolgt durch Zuführung von Energie über die Wand des Mixers und gegebenenfalls über die Rührwerkzeuge. Auch hier sind wie bei der Beschichtung und Trocknung im Wirbelbett niedrige Produkttemperaturen einzuhalten.

15

Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Beschichtung des in einem Wirbelbett oder Mischer vorgelegten Rohgranulats mittels einer Schmelze wenigstens eines Polymers, das ausgewählt ist unter

20

a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 1 000 bis 15 000; und

25 b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen.

30 Das Schmelzcoating in einer Wirbelschicht wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man das zu coatende Granulat in der Wirbelschichtapparatur vorlegt. Das Coatingmaterial wird in einem externen Reservoir aufgeschmolzen und beispielsweise über eine beheizbare Leitung zur Sprühdüse gepumpt. Eine Erwärmung des Düsen-
35 gases ist zweckmäßig. Sprühdüse und Eintrittstemperatur der Schmelze müssen so eingestellt werden, dass das Coatingmaterial noch gut auf der Oberfläche des Granulats verläuft und dieses gleichmäßig überzieht. Eine Vorwärmung des Granulats vor Einsprühung der Schmelzen ist möglich. Bei Coatingmaterialien mit hohem
40 Schmelzpunkt muss beachtet werden, dass die Produkttemperatur nicht zu hoch eingestellt wird, um den Verlust an Enzymaktivität zu minimieren. Die Produkttemperatur sollte im Bereich von etwa 35 bis 50 °C liegen. Auch das Schmelzcoating kann im Prinzip nach dem Bottom-Spray-Verfahren oder nach dem Top-Spray-Verfahren
45 durchgeführt werden. Das Schmelzcoating in einem Mischer kann auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt werden. Entweder legt man das zu coatende Granulat in einem geeigneten Mischer vor und

10

sprüht eine Schmelze des Coatingmaterials in den Mischer ein. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das in fester Form vorliegende Coatingmaterial mit dem Produkt zu vermischen. Durch Zuführung von Energie über die Behälterwand oder über die Mischwerkzeuge wird das Coatingmaterial aufgeschmolzen und überzieht so das Rohgranulat. Je nach Bedarf kann von Zeit zu Zeit etwas Trennmittel zugegeben werden. Geeignete Trennmittel sind beispielsweise Kieselsäure, Talkum, Stearate und Tricalciumphosphat.

- 10 Der zur Beschichtung verwendeten Polymerlösung, -dispersion oder -schmelze können gegebenenfalls weitere Zusätze, wie z. B. mikrokristalline Cellulose, Talkum und Kaolin, zugesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft granuliert, polymerbeschichtete Futtermittelzusätze, umfassend eine feste granuliert Mischung aus einem futtermitteltauglichen Träger und wenigstens einem Enzym, beschichtet mit einem futtermitteltauglichen organischen Polymer, ausgewählt unter den oben beschriebenen Polymeren a) bis g).

20

Die erfindungsgemäßen Futtermittelzusätze besitzen vorzugsweise eine maximalen Korngröße von etwa 0,4 bis 2 mm, insbesondere von etwa 0,5 bis 1 mm.

- 25 Der Gewichtsanteil des Polymer-Coatings am Gesamtgewicht des beschichteten Futtermittelzusatzes liegt im Bereich von etwa 3 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Futtermittelzusatzes. Der Restfeuchtegehalt des polymerbeschichteten Futtermittelzusatzes wird in erster Linie von der Hygroskopizität des Polymermaterials bestimmt. Im Allgemeinen liegt der Restfeuchtegehalt im Bereich von etwa 1 bis 10 Gew.-%, wie z. B. 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der beschichteten Granulate.

- 35 Der Enzymanteil am Gesamtgewicht des beschichteten Granulats liegt bei etwa 5 bis 30 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Futtermittelzusätze enthalten wenigstens ein Enzym, das ausgewählt ist unter Oxidoreduktasen, Transferasen, Lyasen, Isomerasen, Ligasen und Hydrolasen.

Beispiele für Hydrolasen, d. h. Enzyme, welche eine hydrolytische Spaltung von chemischen Bindungen bewirken, sind Esterasen, Glycosidasen, Etherhydrolasen, Proteasen, Amidasen, Aminidasen, Nitrilasen und Phosphatasen. Glycosidasen umfassen sowohl Endo- als auch Exo-Glucosidasen, die sowohl α - als auch β -glycosidische Bindungen spalten. Typische Beispiele hierfür sind Amylasen, Mal-

tasen, Zellulasen, Endo-Xylanasen, β -Glucanasen, Mannanasen, Lysozyme, Galaktosidas n, β -Glucuronidasen und dergleichen. Bevorzugt sind insbesondere Nichtstärkepolysaccharid-spaltende Enzyme, wie z. B. Amylase, Glucanase, und Xylanase, sowie Phosphatasen, wie insbesondere Phytase. Besonders bevorzugte Futtermittelzusätze enthalten 1×10^4 bis 1×10^5 U Phytase pro Gramm Gesamtgewicht des Futtermittelzusatzes. 1 U Phytase ist dabei definiert als die Freisetzung von 1 Mikromol anorganischem Phosphat pro Minute aus einem Überschuß an Phytat.

10

Als futtermitteltaugliche Trägermaterialien können übliche inerte Träger verwendet werden. Ein "inertes" Träger darf keine negativen Wechselwirkungen mit dem (den) Enzym(en) des erfindungsgemäßen Futterzusatzes zeigen, wie z. B. eine irreversible Inhibition der Enzymaktivität bewirken, und muss für die Verwendung als Hilfsstoff in Futtermittelzusätzen unbedenklich sein. Als Beispiele für geeignete Trägermaterialien sind zu nennen: niedermolekulare anorganische oder organische Verbindungen sowie höhermolekulare organische Verbindungen natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Beispiele für geeignete niedermolekulare anorganische Träger sind Salze, wie Natriumchlorid, Calciumcarbonat, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat. Beispiele für geeignete organische Träger sind insbesondere Zucker, wie z. B. Glucose, Fructose, Saccharose sowie Dextrine und Stärkeprodukte. Als Beispiele für höhermolekulare organische Träger sind zu nennen: Stärke- und Cellulosepräparate, wie insbesondere Maisstärke, oder Getreidemehle, wie z. B. Weizen-, Roggen-, Gersten- und Hafermehl oder Gemische davon. Das Trägermaterial ist in dem polymerbeschichteten Granulat, bezogen auf Trockenbasis, in einem Anteil von etwa 10 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise etwa 50 bis 85 Gew.-%, enthalten.

Neben Enzym und Trägermaterial können weitere Zusätze im Granulat enthalten sein, wie z. B. als Enzymstabilisatoren wirkende anorganische Salze mit zweiwertigen Kationen, wie beispielsweise Zinksulfat, Magnesiumsulfat und Calciumsulfat in einem Anteil von etwa 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 5 Gew.-%. Außerdem können im Granulat weitere ernährungsrelevante Zusätze, wie z. B. Vitamine (beispielsweise Vitamine A, B₁, B₂, B₆, B₁₂, D₃, E, K₃ und dergleichen) oder Spurenelemente (wie z. B. Mangan, Eisen, Kupfer, Zink, Iod, Selen in Form geeigneter Salze), vorliegen. Der Gesamtanteil solcher Zusätze kann beispielsweise im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des beschichteten Granulats, liegen.

45. Sollten die Klebeeigenschaften des eingesetzten Enzyms nicht ausreichen, um ein mechanisch stabiles Rohgranulat zu erzeugen, so ist die Verwendung von Bindemitteln als zusätzliche Granulier-

12

hilfsmittel von Vorteil. Als Beispiele für geeignete Bindemittel sind zu nennen: Lösungen von Kohlehydraten, wie z. B. Glucose, Saccharose, Dextrine und dergleichen, Zuckeralkohole, wie z. B. Mannit, oder Polymerlösungen, wie beispielsweise Lösung n von Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Polyvinylpyrrolidon (PVP), ethoxilierte Cellulose (EC), Ethylcellulose oder Propylcellulose. Der Bindemittelanteil, bezogen auf das Trockengewicht des beschichteten Granulats, liegt beispielsweise im Bereich von etwa 0 bis 20 Gew.-%, wie z. B. 1 bis 6 Gew.-%, je nach Art und Eigenschaften des verwendeten Bindemittels.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft pelletierte Futtermittelzusammensetzungen, welche neben üblichen Bestandteilen wenigstens einen Futtermittelzusatz gemäß obiger Definition als Beimischung enthalten.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung eines Futtermittelzusatzes nach obiger Definition zur Herstellung von pelletierten Futtermittelzusammensetzungen.

20

Zur Herstellung der pelletierten Futtermittelzusammensetzungen werden die erfindungsgemäß hergestellten beschichteten Enzymgranulate mit üblichem Tierfutter (wie z. B. Schweinemastfutter) vermischt. Der Enzymgranulatanteil wird so gewählt, dass der Enzymgehalt z. B. im Bereich von 10 bis 1.000 ppm liegt. Anschließend wird das Futter mit Hilfe einer geeigneten Pelletpresse pelletiert. Dazu wird das Futtergemisch üblicherweise durch Dampfeinleitung konditioniert und anschließend durch eine Matrize gepresst. Je nach Matrize können so Pellets von etwa 2 bis 12 mm Durchmesser hergestellt werden. Die höchste Prozesstemperatur tritt dabei beim Pressen des Gemisches durch die Matrize auf. Hier können Temperaturen im Bereich von etwa 60 bis 100 °C erreicht werden.

35 Die vorliegende Erfindung wird nun an Hand der folgenden nicht limitierenden Beispiele und der beiliegenden Figuren näher erläutert.

In Figur 1 ist schematisch eine Wirbelbettrockner-Anlage zur diskontinuierlichen Herstellung eines polymerbeschichteten Granulats gezeigt. In einen Wirbelbettrockner 1, versehen mit einem Innenfilter 2 und einem Lochboden 3, wird von unten mit Hilfe des Gebläses 5 Luft L, die durch die Heizung 6 vorgewärmt wurde, eingeleitet. Über die Produktaufgabe 4 wird eine Füllung sphäronisiertes, getrocknetes Rohgranulat T zu Beginn des Prozesses in den Wirbelbettrockner 1 vorgelagert und durch die vorgewärmte Luft verwirbelt. Auf das so gebildete Wirbelbett wird Polymerlösung E

13

über die Sprühvorrichtung 7 mit Hilfe von Druckluft D in den Wirbelbettrockner oberhalb des Wirbelbettes eing sprüht. Sobald die gewünschte Menge eingesprüht ist, wird die Zufuhr von Polymerlösung E unterbrochen, das Rohprodukt geht benenfalls im Wirbelbett nachgetrocknet und über den Produktaustrag 9 aus dem Wirbelbettrockner 1 in die Siebvorrichtung 10 geleitet, wo es in Grobgut G und Produkt P mit der gewünschten Korngröße aufgetrennt wird. Die Prozessabluft A wird nach Durchtritt durch den Innenfilter 2 über die Ableitung 8 zum Abluftfilter 11 geleitet, dort von Feinstteilen befreit, welche im Behälter 12 gesammelt werden, und wird über das Gebläse 13 aus der Anlage entfernt.

Figur 2 zeigt schematisch eine diskontinuierliche Mischvorrichtung zur Herstellung polymerbeschichteter Granulate. In einen Mischer 21, der mit einem Heizmantel 22 und einem über den Motor M angetriebenen Rührwerk 23 versehen ist, wird über die Produktaufgabe 24 Rohgranulat T sowie festes Coatingmaterial C gleichzeitig oder zeitlich versetzt eingeleitet. Mit Hilfe des Heizmantels 22 wird der Mischer soweit erwärmt, dass das Coatingmaterial schmilzt und auf dem Granulat eine gleichmäßige Beschichtung ausgebildet. Nach Ausbildung der Polymerbeschichtung wird durch Verringerung der Heizleistung die Temperatur im Mischer so weit verringert, dass die Polymerbeschichtung verfestigt. Anschließend wird das Rohprodukt über den Produktaustrag 25 zum Sieb 26 geleitet, wo es in Grobgut G und Produkt P mit der gewünschten Korngröße aufgetrennt wird.

Beispiel 1

30 Wirbelbettcoating mit wässriger Polyvinylalkohol-Lösung

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 550 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde Polyvinylalkohol (PVA) der Fa. Hoechst (Charge-Nr. 601 B4 1153; Handelsname Mowiol 8/88) mit einem Restfeuchtegehalt von < 1 % verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 170 mm und ein Lochboden mit 12 % freier Fläche eingesetzt.

14

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde unter Wirbeln mit einer Zulufttemperatur von 45 bis 55 °C und Zuluftmenge von 50 m³/h auf 45 °C Produkttemperatur erwärmt. Der Polyvinylalkohol (78 g) wurde in einem Becherglas bei Raumtemperatur unter Rühren in VE-Wasser (702 g) gelöst. Da als Lösung aufgesprühter Polyvinylalkohol starke Verklebungseigenschaften zeigt, wurde Talkum eingeschlemmt (15,6 g entsprechend 20 %, bezogen auf PVA), um diese Eigenschaft zu verringern. Die so erhaltene Talkum-Dispersion wurde auf einem Magnetrührer 30 min gerührt, um sie zu homogenisieren und das Talkum feinst zu verteilen, und ein Verstopfen der Düse zu vermeiden. Die Dispersion wurde zum Versprühen auf 35 °C erwärmt, um die Viskosität abzusenken, wodurch die Herstellung eines feineren Sprühfilms ermöglicht wurde. Wegen der starken Filmbildung wurde die Sprührate nur auf 1 - 2 g/min eingestellt. Die Dispersion wurde mit einer Membranpumpe gefördert und bei 1,5 - 2 bar Sprühdruk im Topsprayverfahren mittels einer Zweistoffdüse (1,2 mm) auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühens wurde die Zuluftmenge schrittweise auf 140 m³/h erhöht, um die Wirbelung aufrecht zu erhalten. Durch die erwärmte Zuluft wurde das Wasser der Coatinglösung verdunstet und der Polyvinylalkohol legte sich als Schutzhülle (Coating) um die Granulatpartikel. Die Sprühdauer betrug 540 min, wobei die Produkttemperatur 45 °C und die Zulufttemperatur 45 bis 52 °C betrug. Anschließend wurde das Produkt bei 45 °C Produkttemperatur 25 min getrocknet, wobei die Zuluftmenge wieder auf 100 m³/h abgesenkt wurde, um den Abrieb der Coatinghülle möglichst gering zu halten. Das Produkt wurde unter Wirbeln auf 30 °C Produkttemperatur abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte:	4 %
Phytase-Aktivität:	ca. 6 000 U/g
Aussehen (Mikroskop):	Partikel mit relativ rauher Oberfläche, geschlossene Hülle.

Beispiel 2

Wirbelbettcoating mit einer wässrigen Polyethylenglycol 6000-Lösung

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 570 µm (Siebanalyse).

15

Als Coatingmaterial wurde Polyethylenglycol 6000 der Fa. SERVA (Lot. 09515, Restfeuchtegehalt von < 1 %) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 110 mm und in Lochboden mit 12 % freier Fläche eingesetzt.

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde unter Wirbeln mit einer Zulufttemperatur von 60 °C und Zuluftmenge von 30 m³/h auf 40 °C Produkttemperatur erwärmt. Das Polyethylenglycol (78.3 g) wurde in einem Becherglas bei Raumtemperatur unter Rühren in VE-Wasser (77,7 g) gelöst und bei 1,5 bar Sprühdruk im Topsprayverfahren mittels einer Zweistoffdüse (1 mm) auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühens wurde die Zuluftmenge schrittweise auf 50 m³/h erhöht, um die Wirbelung aufrecht zu erhalten. Durch die erwärmte Zuluft wird das Wasser der Coatinglösung verdunstet und das Polyethylenglycol legte sich als Schutzhülle um die Granulatpartikel. Die Sprühdauer betrug 14 min, wobei die Produkttemperatur auf 40 °C gehalten wurde und die Zulufttemperatur ca. 60 °C betrug. Anschließend wurde das Produkt bei 40 °C Produkttemperatur 60 min getrocknet, wobei die Zuluftmenge wieder schrittweise auf 40 m³/h abgesenkt wurde, um einen Abrieb der Coatinghülle möglichst gering zu halten. Das Produkt wurde unter Wirbeln auf 30 °C Produkttemperatur abgekühlt.

25

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 4 bis 5 %

Phytase-Aktivität: ca. 6 000 U/g

30 Aussehen (Mikroskop): Partikel mit relativ glatter Oberfläche, geschlossene Hülle.

Beispiel 3

35 Wirbelbettcoating mit einer Polyethylenglycol 6000-Schmelze

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 600 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde Polyethylenglycol 6000 der Fa. SERVA (Lot. 09515, Restfeuchtegehalt von < 1 %), verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein

Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 110 mm und ein Lochboden mit 12 % freier Fläche eingesetzt.

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde unter
5 Wirbeln mit einer Luftmenge von 30 m³/h auf 40 °C Produkttemperatur erwärmt. Das Polyethylenglycol (78,3 g) wurde im Becherglas in einem Ölbad bei 120 °C aufgeschmolzen und bei 2,5 bar Sprühdruck mit beheiztem Sprühgas von 80 bis 95 °C mittels einer Zweistoffdüse (1 mm) im Topsprayverfahren auf das Enzymgranulat auf-
10 gesprüht. Während des Sprühens wurde das Coatingmaterial und die Einsaugleitung auf 100 bis 120 °C beheizt, um einen feinen Sprühnebel zu erhalten, so dass sich eine gleichmäßige Coatingschicht um die Partikel bildet und diese geschlossen umhüllt. Die Sprühdauer betrug 12 min, wobei die Produkttemperatur auf 40 °C gehalten wurde und die Zuluft 35 bis 40 °C betrug. Anschließend wurde
15 das Produkt in 50 min unter Wirbeln bei 30 m³/h Zuluft auf 30 °C abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

20

Restfeuchte: 4%
Phytase-Aktivität: ca. 6 000 U/g
Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter Oberfläche.

25 Beispiel 4

Wirbelbettcoating mit einer Schmelze eines Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymeren

30 Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und inner Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 600 µm (Siebanalyse).

35

Als Coatingmaterial wurde Lutrol F68 (Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockpolymer, BASF Lot. 70 - 0243, mit einem Restfeuchtegehalt von < 1 %) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde in
Wirbelbett Typ GPCG5 mit einem Behältervolumen von 20 l mit einer
40 Zweistoffdüse (1,5 mm) und als Einsatz ein Boden-Typ PZ 100 µm verwendet.

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (5 kg) wurde unter
Wirbeln mit einer Luftmenge von 30 m³/h auf 43 °C Produkttemperatur erwärmt. Das Lutrol F68 (1 kg) wurde als Schmelze (120 °C) mit
45 beheiztem Sprühgas von 100 °C und 3 bar auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühprozesses wurde die Luftmenge auf

50 m³/h erhöht, um die Wirbelschichthöhe zu halten. Die Sprühdauer betrug 64 min, wobei die Produkttemperatur 43 bis 48 °C und die Zulufttemperatur 44 bis 45 °C betrug. Anschließend wurde das Produkt unter Wirbeln bei 45 m³/h Zuluft auf 26 °C abgekühlt.

5

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 5-7%

Phytase-Aktivität: ca. 5 400 U/g

10 Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter, tropfenartiger Oberfläche

Vergleichsbeispiel 1

15 Wirbelbettcoating mit einer Fett-Schmelze

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße

20 von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 700 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde Fett (gehärteter Rindertalg der Fa. Henkel, EDENOR NHTI-G CAS-NR. 67701-27-3, mit einem Restfeuchte-

25 gehalt von < 1 %) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Metallkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 110 mm und ein Lochboden mit 12 % freier Fläche eingesetzt.

30

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (750 g) wurde unter Wirbeln mit einer Luftmenge von 50 m³/h auf 45 °C Produkttemperatur erwärmt. Das Fett (321 g) wurde im Becherglas in einem Ölbad bei 100 °C aufgeschmolzen und bei 3 bar Sprühdruk mit beheiztem

35 Sprühgas von 85 -90 °C durch Unterdruckeinsaugung über eine beheizte Leitung im Topsprayverfahren mit einer 1 mm Zweistoffdüse auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühens wird das Coatingmaterial und die Einsaugleitung auf 100 bis 120 °C beheizt, um einen feinen Sprühnebel zu erhalten, damit sich eine gleichmä-

40 ßige Coatingschicht um die Partikel bildet und diese geschlossen umhüllt. Während des Sprühprozesses wurde die Luftmenge auf 60 m³/h erhöht, um die Wirbelschichthöhe zu halten. Die Sprühdauer betrug 15 min, wobei die Produkttemperatur 45 bis 48 °C und die Zulufttemperatur ca. 45 °C betrug. Anschließend wurde das Produkt

45 unter Wirbeln bei 50 m³/h Zuluft auf 30 °C abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

- Restfeuchte: 6 - 8%
Phytase-Aktivität: ca. 5 500 U/g
5 Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter Oberfläche,
geschlossene Hülle.

Beispiel 5

10 Wirbelbettcoating mit einer wässrigen Dispersion von Polyvinylacetat

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 570 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde eine Polyvinylacetat-Dispersion, stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon (Kollicoat SR.30D, BASF Prod. Nr. 201076, Lot. 18 - 0847 mit einem Feststoffgehalt von 30 %) verwendet. Als Coatingzusatz wurde Mikrokristalline Cellulose AVICEL PH 105 Lot. 00587 der Fa. SERVA eingesetzt. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 170 mm und ein Lochboden mit 16 % freier Fläche eingesetzt.

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde bei Raumtemperatur mit einer Zuluftmenge von 35 m³/h gewirbelt. Es wurde eine Dispersion aus AVICEL PH 105 (97,9 g) und VE-Wasser (310 g) unter 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur in einem Becherglas hergestellt und diese in die Kollicoat-Dispersion (467 g) eingerührt. Dieses Dispersionsgemisch wurde mit einer Zweistoffdüse (1,2 mm) bei einer Zulufttemperatur von 35 °C, Zuluftmenge von 45 m³/h, bei 1,5 bar durch Förderung mit einer Membranpumpe auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Die Produkttemperatur betrug während des Sprühens 17 bis 20 °C. Die Dispersion wurde im Topsprayverfahren auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Dabei verdunstet das Wasser der Coatinglösung und die Kollicoatpartikel umhüllen die Granulatteilchen und verkleben auf deren Oberfläche (Coating). Um die starken Verklebungseigenschaften (Filmbildung) von Kollicoat zu mildern, wurde Mikrokristalline Cellulose zugesetzt. Während des Sprühens wurde die Zuluftmenge schrittweise auf 65 m³/h erhöht, um die Wirbelung aufrecht zu erhalten. Die Sprühdauer betrug 43 min. Anschließend wurde das Produkt bei 20 bis 26 °C Produkttemperatur 80 min getrocknet, wobei

19

die Zuluftmenge auf 55 m³/h abg senkt wurde, um ein Abrieb der Coatinghülle möglichst gering zu halten.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

5

Restfeuchte: 7 %
Phytase-Aktivität: ca. 4 700 U/g
Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter Oberfläche,
geschlossene Hülle.

10

Beispiel 6

Mischercoating mit einer Polyethylenglycol 6000-Schmelze

15 Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von ca. 600 µm (Siebanalyse). Als Coatingmaterial wurde Polyethylenglycol

20 6000 der Fa. SERVA (Lot. 09515 mit einem Restfeuchtegehalt von < 1 %) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Lödigmischer Typ M 5 R mit Pflugscharen und 5 l Fassungsvermögen verwendet.

25 Das im Mischer vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde unter Mischen von 170 U/min auf 56 °C temperiert. Anschließend wurde ein Teil der 100 °C heißen Polyethylenglycolschmelze dazugegeben, bis das Produkt anfang zu verkleben. Durch Kühlen über die Behälterwand wurde die Produkttemperatur bei 50 bis 54 °C gehalten, bis

30 die Masse homogen war. Ab 50 °C zerfielen die Verklebungen wieder und die restliche Schmelze (Gesamtmenge 233 g) wurde zugegeben. Beim langsamen Abkühlen des Produktes erstarrte das Polyethylenglycol und umschloss die Partikel vollständig. Das gecoatete Produkt wurde bei 48 bis 46 °C 5 Minuten bei 220 U/min nachgemischt

35 und dann bei gleicher Rührgeschwindigkeit auf 36 °C abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 2 bis 3 %
40 Phytase-Aktivität: ca. 5 000 U/g
Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter Oberfläche

Vergleichsbeispiel 2

45 Mischercoating mit einer Fett-Schmelze

20

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 8 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 5 600 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde Fett (gehärteter Rindertalg der Fa. Henkel, EDENOR HTI-G CAS-NR. 67701-03-5 mit einem Restfeuchtegehalt von < 1 %) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein 10 Lödigemischer Typ M 5 R mit Pflugscharen und 5 l Fassungsvermögen verwendet.

Das im Mischer vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde mit dem Fett (175 g) unter Mischen bei 170 U/min auf 55 °C temperiert. Das 15 Fett begann bei 51 °C zu schmelzen und legte sich als Film um die Granulate. Ab 55 °C begann das Produkt zu verkleben. Durch Kühlen über die Behälterwand wurde die Produkttemperatur langsam abgesenkt, wobei das Fett wieder erstarrte und die Partikel mit einer Schutzhülle umschloss. Beim Erstarren des Fettes wurde die Dreh- 20 zahl auf 220 U/min erhöht, so dass die Verklebungen zerfielen, bevor das Produkt eine Temperatur von 36 °C erreicht hatte.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

25 Restfeuchte: 6 bis 8 %
Phytase-Aktivität: ca. 6 200 U/g
Aussehen (Mikroskop): Partikel mit sehr glatter, geschlossener Oberfläche.

30 Versuch 1: Bestimmung der Pelletierstabilität

Zur Beurteilung der Stabilität der Futtermittelenzyme beim Pelletieren wurde eine Standardpelletierung festgelegt. Dazu wird zur Verbesserung der analytischen Gehaltsbestimmungen die Dosierung 35 im Futter erhöht. Die Pelletierung wird so gefahren, dass stets eine Pellettemperatur von 80 bis 85 °C erreicht wird. Vom pelletierten Futter wird die Aktivität des Enzyms im Vergleich zur Ausgangsaktivität bestimmt. Gegebenenfalls nach Korrektur um den Gehalt an Enzym, der nativ vorhanden ist, kann die Retention be- 40 rechnet werden. Zur Kontrolle wird stets eine "Standardprobe" mitpelletiert und entsprechend analysiert.

Die Analysenmethode für Phytase ist in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben: Simple and Rapid Determination of Phytase 45 Activity, Engelen et al., Journal of AOAC International, Vol. 77, No. 3, 1994; Phytase Activity, General Tests and Assays, Food Chemicals Codex (FCC), IV, 1996, p. 808-810; Bestimmung der Phy-

21

taseaktivität in Enzymstandardmaterialien und Enzympräparaten VDLUFA-Methodenbuch, Band III, 4. Erg. 1997; oder Bestimmung der Phytaseaktivität in Futtermitteln und Vormischungen VDLUFA-Methodenbuch, Band III, 4. Erg. 1997.

5

Als Futter wird stets ein "Standardfutter" mit folgender Zusammensetzung eingesetzt:

	Mais	20,7	%
10	Gerste	40,0	%
	Manjok	10,0	%
	Hafer	13,0	%
	Soja	3,0	%
	Fischmehl	3,0	%
15	Weizengrießkleie	0,84	%
	Sojaöl	0,5	%
	Kalk	1,2	%
	Salze	0,2	%
	Spurenelemente	0,06	%
20	Methionin	0,05	%
	Cholinchlorid (50 %)	0,05	%
	Ca-Propionat	0,4	%
		100	%

25 Die in obigen Beispielen hergestellten gecoateten Granulate wurden mit obigem Standardfutter vermischt (Anteil 500 ppm), pelletiert und auf relative Verbesserung der Retention der Enzymaktivität analysiert. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 1 zusammengefasst.

30

Tabelle 1: Erzielte Pelletierstabilität durch Coating-Übersicht

	Bsp. Nr.	Coating- Substanz	Typ	Coating- anteil [%] ¹⁾	Pelletier- temperatur [°C]	rel. Verbesserung der Retention [%] ²⁾
35	1	PVA	L	9,5	85	19/66
	2	PEG 6000	L	10	84	15/71
	3	PEG 6000	S	10	84	15/74
	4	F68	S	16	85	23/73
	V1	Fett	S	30	80	24/74
40	5	SR 30 D	D	25	84	30/82
	6	PEG 6000	S	25	80	26/67
	V2	Fett	S	20	80	25/79

L: Lösung, S: Schmelze, D: Dispersion

1) Gew.-%

2) rel. Verbesserung der Retention der Enzymaktivität nach Pelletierung: $[(\text{Retention mit Coating} - \text{Retention ohne Coating}) : \text{Retention ohne Coating}] \cdot 100 / \text{Retention mit Coating}$

22

Berechnungsbeispiel:

Retention mit Coating: 66 %; Retention ohne Coating: 55,5 %.

R chnung: $((66 - 55,5) : 55,5) \cdot 100 = 19;$

Angabe in der Tabell 1: 19/66

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines polymerbeschichteten, granu-
5 lierten, enzymhaltigen Futtermittelzusatzes, wobei man
 - (1) ein Gemisch umfassend einen futtermitteltauglichen Träger und wenigstens ein Enzym zu einem Rohgranulat verarbeitet;
10
 - (2) das Rohgranulat mit einem futtermitteltauglichen organischen Polymer beschichtet, indem man das Rohgranulat
 - (2a) in einem Wirbelbett mit einer Schmelze, einer Lösung
15 oder einer Dispersion des organischen Polymers besprüht oder in einem Wirbelbett eine Pulverbeschichtung mit dem organischen Polymer durchführt; oder
 - (2b) in einem Mischer mit einer Schmelze, einer Lösung
20 oder einer Dispersion des organischen Polymers beschichtet oder eine Pulverbeschichtung mit dem organischen Polymer durchführt;und das jeweils erhaltene polymerbeschichtete Granulat
25 gegebenenfalls nachtrocknet, abkühlt und/oder von Groban-
teilen befreit.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
30 ein Gemisch, umfassend den futtermitteltauglichen Träger und eine Lösung wenigstens eines Enzyms durch Extrusion, Mischergranulation, Wirbelschichtgranulation, Telleragglomeration oder Kompaktierung zu einem Rohgranulat verarbeitet.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
35 gekennzeichnet, dass man das feuchte Rohgranulat vor Durchführung der Polymerbeschichtung sphäronisiert.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
40 gekennzeichnet, dass man die Granulierung und/oder Polymerbeschichtung kontinuierlich oder diskontinuierlich durchführt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
45 gekennzeichnet, dass das Rohgranulat eine enge Korngrößenverteilung aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohgranulat mit einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion des organischen Polymers beschichtet.
- 5
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Beschichtung eine 10 bis 50 gew.-%ige wässrige oder nicht wässrige Lösung wenigstens eines Polymers einsetzt, das ausgewählt ist unter
- 10
- a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 400 bis 15 000;
- 15
- b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;
- 20
- c) Polyvinylpyrrolidon mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 7 000 bis 1 000 000;
- d) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30 000 bis 100 000;
- 25
- e) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 20 000 bis 100 000; und
- f) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6 000 bis 80 000.
- 30
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Beschichtung eine 10 bis 40 gew.-%ige wässrige oder nichtwässrige Dispersion oder Lösung wenigstens eines Polymers einsetzt, das ausgewählt ist unter:
- 35
- a) Alkyl(meth)acrylat-Polymeren und -Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100 000 bis 1 000 000; insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymeren und Methylacrylat/Ethylacrylat-Copolymeren; und
- 40
- b) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 250 000 bis 700 000, ggf. stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon.
- 45

25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Pulverbeschichtung mit einem Pulver eines festen Polymers durchführt, das ausgewählt ist unter Hydroxypropylmethylcellulosen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6 000 bis 80 000; im Gemisch mit einem Weichmacher.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Beschichtung eine Schmelze wenigstens eines Polymers verwendet, das ausgewählt ist unter:
- a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 1 000 bis 15 000;
 - b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen.
11. Granulierter, polymerbeschichteter Futtermittelzusatz, umfassend eine feste granuliertete Mischung aus einem futtermittel-tauglichen Träger und wenigstens einem Enzym, beschichtet mit einem futtermitteltauglichen organischen Polymer, ausgewählt unter:
- a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 400 bis 15 000;
 - b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;
 - c) Polyvinylpyrrolidon mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 7 000 bis 1 000 000;
 - d) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30 000 bis 100 000;
 - e) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 20 000 bis 100 000;
 - f) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6 000 bis 80 000;

26

- g) Alkyl(meth)acrylat-Polymeren und -Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100 000 bis 1 000 000, insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymeren und Methylacrylat/Ethylacrylat-Copolymeren;
- 5 h) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 250 000 bis 700 000, ggf. stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon.
- 10 12. Futtermittelzusatz nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch eine mittlere Korngröße von etwa 0,4 bis 2 mm aufweisen.
13. Futtermittelzusatz nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass er wenigstens ein Enzym enthält, das ausgewählt ist unter Oxidoreduktasen, Transferasen, Lyasen, Isomerasen, Ligasen, Phosphatasen und Hydrolasen.
- 15 14. Futtermittelzusatz nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolase ein Nichtstärkepolysaccharid-spaltendes Enzym ist.
- 20 15. Futtermittelzusatz nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatase Phytase ist.
- 25 16. Futtermittelzusatz nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass er $1 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^5$ U Phytase pro Gramm Gesamtgewicht umfasst.
- 30 17. Pelletierte Futtermittelzusammensetzung, welche neben üblichen Bestandteilen wenigstens einen Futtermittelzusatz nach einem der Ansprüche 11 bis 16 als Beimischung enthält.
- 35 18. Verwendung eines Futtermittelzusatzes nach einem der Ansprüche 11 bis 16 zur Herstellung von pelletierten Futtermittelzusammensetzungen.

40

45

1/2

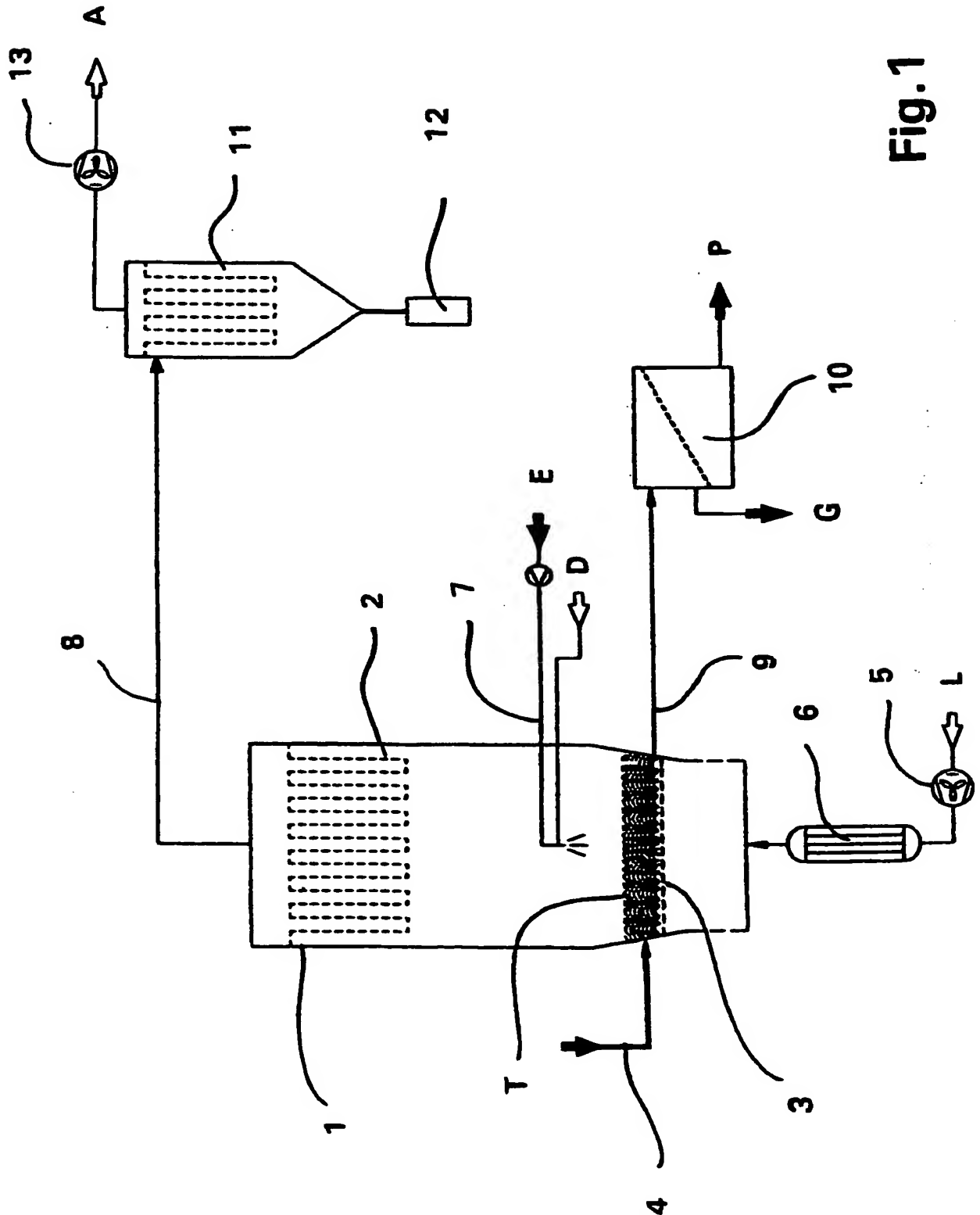


Fig. 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/2

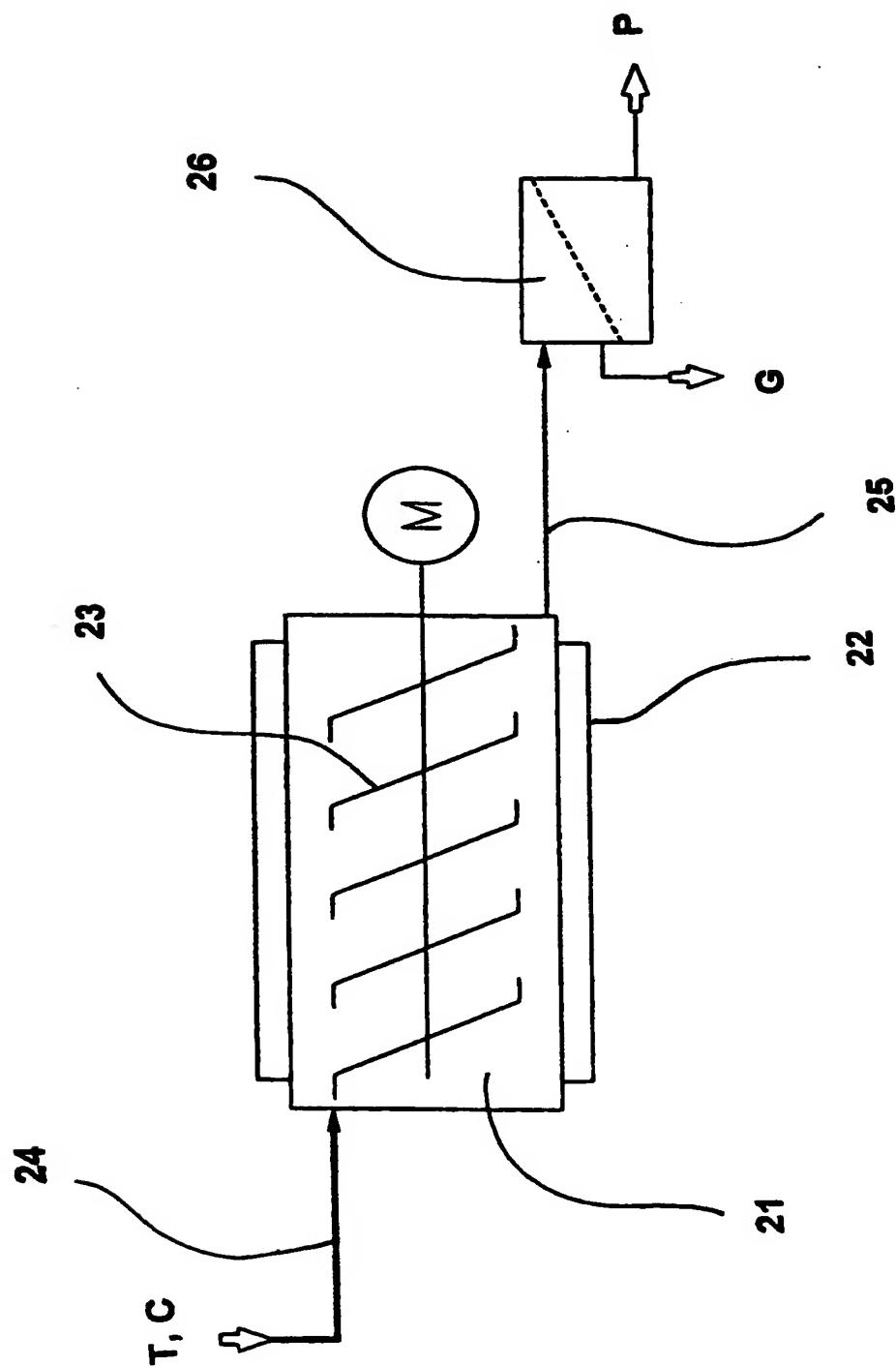


Fig.2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. Appl. No.

PCT/00/05793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A23K1/00 A23K1/165

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A23K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, CAB Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 00 47060 A (DSM NV ;ANDELA CARL SIDONIUS MARIA (NL); KLEIN HOLKENBORG AUGUSTIN) 17 August 2000 (2000-08-17) examples 4-8 claims 1-4,12-25	1-7, 11-18
E	WO 00 36927 A (BASF AG ;BETZ ROLAND (DE); HARZ HANS PETER (DE); HEINZL WOLFGANG () 29 June 2000 (2000-06-29) page 2, line 38 - line 47 page 3, line 8 - line 15 page 3, line 33 - line 36 page 4, line 1 - line 6 page 4, line 40 -page 5, line 27 page 6, line 1 -page 7, line 32 claims 1-8	1,10-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 2000

Date of mailing of the international search report

24/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dekeirel, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

T/EP 00/05793

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 99 51210 A (GENENCOR INT) 14 October 1999 (1999-10-14) page 4, line 37 - page 5, line 2 page 5, line 13 - line 15 page 6, line 31 - line 33 examples 1-4 claims 1-7, 20, 21	1, 6, 7, 11, 13
X	WO 98 54980 A (HARZ HANS PETER ; BARENDSE RUDOLF CAROLUS MARIA (NL); GIST BROCADES) 10 December 1998 (1998-12-10) page 11, line 5 - line 17 page 12, line 14 - page 14, line 26 examples 6, 7, 9 claims 1-5, 8, 9, 12-27	1-7, 11-18
X	WO 97 12958 A (GENENCOR INT) 10 April 1997 (1997-04-10) page 3, last paragraph - page 4, paragraph 1 page 5, paragraph 3 - paragraph 4 examples 1-10 claims 1-7	1, 2, 4-6, 11-13
Y		7-9
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199627 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 1996-263781 XP002152846 -& JP 08 109126 A (AMANO PHARM KK), 30 April 1996 (1996-04-30) abstract	7, 8
Y	WO 94 26883 A (DILLISSEN MARC ; FEIJEN JAN (NL); ANDELA CARL SIDONIUS MARIA (NL);) 24 November 1994 (1994-11-24) page 5, line 9 - line 20 claims 1, 2, 4-13	7, 8
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199503 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B02, AN 1995-019176 XP002152847 -& JP 06 305960 A (TERUMO CORP), 1 November 1994 (1994-11-01) abstract	9
X	EP 0 913 468 A (GIST BROCADES BV) 6 May 1999 (1999-05-06) column 2, line 39 - line 49 examples 1, 2	1, 6, 7, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/00/05793

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0047060 A	17-08-2000	NONE	
WO 0036927 A	29-06-2000	DE 19859385 A	29-06-2000
WO 9951210 A	14-10-1999	AU 3637599 A	25-10-1999
WO 9854980 A	10-12-1998	AU 8435798 A	21-12-1998
		AU 8435898 A	21-12-1998
		BR 9809919 A	03-10-2000
		CN 1268029 T	27-09-2000
		CN 1263438 T	16-08-2000
		WO 9855599 A	10-12-1998
		EP 0986313 A	22-03-2000
		EP 0990026 A	05-04-2000
		GB 2340834 A	01-03-2000
		GB 2341077 A	08-03-2000
		NO 995993 A	06-12-1999
		NO 995994 A	06-12-1999
		PL 337457 A	14-08-2000
		PL 337464 A	14-08-2000
		ZA 9804834 A	04-01-1999
		ZA 9804835 A	04-01-1999
WO 9712958 A	10-04-1997	AU 718010 B	06-04-2000
		AU 7392496 A	28-04-1997
		EP 0862623 A	09-09-1998
		US 6120811 A	19-09-2000
JP 8109126 A	30-04-1996	NONE	
WO 9426883 A	24-11-1994	AU 677342 B	17-04-1997
		AU 6970594 A	12-12-1994
		CA 2140530 A	24-11-1994
		CN 1110059 A	11-10-1995
		EP 0675952 A	11-10-1995
		FI 950183 A	16-01-1995
		PL 307854 A	26-06-1995
JP 6305960 A	01-11-1994	NONE	
EP 0913468 A	06-05-1999	JP 11113479 A	27-04-1999
		US 6083538 A	04-07-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Januar 2001 (04.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/00042 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A23K 1/00,
I/165

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05793

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juni 2000 (23.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 29 257.4 25. Juni 1999 (25.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HARZ, Hans-Peter
[DE/DE]; Am Mönchsbusch 22, D-67373 Dudenhofen
(DE). BETZ, Roland [DE/DE]; Im Brühl 5, D-67150
Niederkirchen (DE). SCHÖNER, Franz-Josef [DE/DE];

Poststrasse 26, D-67480 Edenkoben (DE). MEESTERS,
Gabriel, Marinus, H. [NL/NL]; Hof van Saffier 9,
NL-2614 TJ Delft (NL). ANDELA, Carl, Sidonius,
Maria [NL/NL]; Grabijnhof 7, NL-2625 LL Delft (NL).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner, Riedl, Peter usw.; Re-
isttötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER-COATED, GRANULATED ENZYME-CONTAINING FEED ADDITIVES AND METHOD FOR THE
PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYMERBESCHICHTETE, GRANULIERTE ENZYMHALTIGE FUTTERMittelZUSÄTZE UND VER-
FAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a polymer-coated, granulated enzyme-containing feed ad-
ditive, to the polymer-coated feed additives obtained through said method and to pelletized feed compositions which are produced
using the polymer-coated additives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines polymerbeschichteten, granulierten, enzymhal-
tigen Futtermittelzusatzes, die auf diese Weise erhältlichen polymerbeschichteten Futtermittelzusätze sowie pelletierte Futtermittel-
zusammensetzungen, welche unter Verwendung der polymerbeschichteten Zusätze hergestellt werden.

WO 01/00042 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Polymerbeschichtete, granuliert enzymhaltige Futtermittelzusätze
und Verfahren zu deren Herstellung

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Verfahren zur Herstellung polymerbeschichteter, granulierter, enzymhaltiger Futtermittelzusätze, die auf diese Weise hergestellten polymerbeschichteten Granulate, sowie pelletierte Futtermittelzusammensetzungen, welche unter Verwendung der polymerbeschichteten Granulate erhältlich sind.

Es ist allgemein üblich, Tierfutter Enzyme zuzugeben, um eine bessere Futterverwertung zu gewährleisten. Außerdem ist es gängige Praxis, Tierfutter in pelletierter Form zu verfüttern, da eine Pelletierung nicht nur die Futteraufnahme erleichtert, sondern auch die Handhabung des Futters verbessert. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass bestimmte Futterbestandteile durch Pelletierung besser verdaut werden und dem Futter zugesetzte Inhaltsstoffe, wie z. B. Vitamine, Enzyme, Spurenelemente, in der Futtermischung besser eingeschlossen werden können.

Zur Verbesserung der Haltbarkeit solcher Futterpräparate ist außerdem eine Hitzebehandlung von Vorteil. Eine Hitzebehandlung erfolgt auch im Rahmen des für die Konditionierung erforderlichen Pelletierens, bei dem das Futter mit Dampf versetzt und dadurch erhitzt und befeuchtet wird. Beim eigentlichen Pelletierschritt wird das Futter durch eine Matrize (Lochplatte) gedrückt. Andere in der Futtermittelindustrie zum Einsatz kommende Prozesse sind das Extrudieren und Expandieren. Die Hitzeeinwirkung bei all diesen Prozessen stellt insbesondere dann ein Problem dar, wenn Enzyme, die in der Regel thermisch instabil sind, in der Zusammensetzung enthalten sind. Es wurden daher verschiedene Anstrengungen unternommen, die thermische Stabilität und insbesondere die Pelletierstabilität enzymhaltiger Futtermittelzusammensetzungen zu verbessern.

40

45

2

In der EP-A-0 257 996 wird beispielsweise vorgeschlagen, Enzyme für Futtermischungen dadurch zu stabilisieren, dass sie im Gemisch mit einem Träger, der einen Hauptanteil an Getreidemehl aufweist, pelletiert werden.

5

In der WO 92/12645 wird vorgeschlagen, Futtermittelenzyme in sogenanntes T-Granulat einzuarbeiten. Dieses T-Granulat umfasst einen Anteil von 2 bis 40 Gew.-% Cellulosefasern. Dieses spezielle Granulat wird dann in spezifischer Weise beschichtet. Die Beschichtung umfasst einen hohen Anteil, vorzugsweise etwa 60 bis 65 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffes, wie z. B. Kaolin, Magnesiumsilicat oder Calciumcarbonat. Wie aus den Ausführungsbeispielen der WO 92/12645 hervorgeht, ist eine einstufige Auftragung der Beschichtung nicht möglich. Vielmehr müssen in mehreren Schritten abwechselnd ein hochschmelzendes Fett oder Wachs und der Füllstoff auf das T-Granulat aufgetragen werden. Die Nachteile des in diesem Stand der Technik vorgeschlagenen Lösungswegs für eine Verbesserung der Pelletierstabilität sind evident. Zum einen ist ein ganz spezielles Trägermaterial zwingend erforderlich, zum anderen ist eine aufwendige mehrstufige Beschichtung des Trägermaterials notwendig.

Mit Fett oder Wachs beschichtete Granulate weisen zudem Nachteile auf. Trotz Trennmittel neigen diese Produkte während der Lagerung zum Verkleben. Aufgrund der Hydrophobie der Beschichtung lösen sich die Granulate viel schlechter auf. Es konnte gezeigt werden, dass durch diese spezielle Beschichtungsarten die Bioverfügbarkeit der Inhaltsstoffe der Granulate verringert wird.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung neuartige pelletierstabile Futtermittelzusätze, die oben genannte Nachteile nicht aufweisen, und Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen. Erfindungsgemäß wurde überraschenderweise festgestellt, dass pelletierstabile Futtermittelzusätze auch unabhängig von dem aus dem Stand der Technik bekannten T-Granulat-Träger herstellbar sind, wenn man ein enzymhaltiges Rohgranulat mit einem füllstofffreien organischen Polymerüberzug versieht. Überraschenderweise konnte außerdem festgestellt werden, dass die erfindungsgemäßen polymerbeschichteten Futtermittelzusätze eine ausgezeichnete Pelletierstabilität besitzen, einen wirksamen Schutz vor Enzymexposition bieten, die Lagerstabilität der Futtermittelzusätze und insbesondere die Stabilität in Mineralfutter und Mineralprämix deutlich verbessern.

45

3

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines polymerbeschichteten, granulierten, enzymhaltigen Futtermittelzusatzes, wobei man

- 5 (1) ein Gemisch umfassend einen futtermitteltauglichen Träger und wenigstens ein Enzym zu einem Rohgranulat verarbeitet; und
- (2) das Rohgranulat, vorzugsweise nach Trocknung, z. B. auf eine Restfeuchte von kleiner etwa 10 Gew.-%, mit einem futtermitteltauglichen organischen Polymer beschichtet, indem man das
- 10 Rohgranulat
- (2a) in einem Wirbelbett mit einer Schmelze, einer Lösung oder einer Dispersion des organischen Polymers besprüht oder
- 15 in einem Wirbelbett eine Pulverbeschichtung mit dem organischen Polymer durchführt; oder
- (2b) in einem Mischer durch Aufschmelzen des organischen Polymers beschichtet, oder mit einer Schmelze, einer Lösung oder einer Dispersion des organischen Polymers besprüht
- 20 oder eine Pulverbeschichtung mit dem organischen Polymer durchführt;
- und das jeweils erhaltene polymerbeschichtete Granulat gegebenenfalls nachtrocknet, abkühlt und/oder von Grobanteilen befreit.
- 25

Das Rohgranulat kann dabei auf verschiedenste Weise hergestellt werden. Beispielsweise kann man ein Gemisch, umfassend den futtermitteltauglichen Träger und eine Lösung wenigstens eines Enzyms durch Extrusion, Mischergranulation, Wirbelschichtgranulation, Telleragglomeration oder Kompaktierung in an sich bekannter Weise zu einem Rohgranulat verarbeiten. Bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Mischergranulation oder Extrusion. Insbesondere

30 durch Extrusion wird eine homogene Korngröße, d. h. enge Korngrößenverteilung des Granulats, gewährleistet. Abschließend wird das Rohgranulat vorzugsweise getrocknet.

Außerdem kann es je nach Extrusionsprozess erforderlich sein, das

40 noch feuchte Rohgranulat vor Durchführung der Trocknung und Polymerbeschichtung zu sphäronisieren, wodurch insbesondere die Bildung unerwünschter Staubanteile verringert wird.

4

Bevorzugt ist eine Herstellung des Rohgranulats im Extruder, gegebenenfalls gefolgt von einem Sphäronisierungsschritt. Ein derartiger Granulierprozess umfasst im Wesentlichen folgende Schritte:

5

- 1) Anmaischen der zu granulierenden Masse
- 2) Extrudierung
- 3) Sphäronisierung (optional)
- 4) Trocknung

10

Das Anmaischen erfolgt dabei in einem Mischer bzw. Knetter. Dazu werden die Feststoffe (z. B. Maisstärke-Träger) mit der flüssigen Phase (z. B. Enzymlösung) intensiv vermischt. Wichtig für den späteren Extrusionsschritt ist die Einstellung der richtigen Konsistenz; dies geschieht über die Variation der Flüssigkeitsmenge. Da in der Regel auf eine bestimmte Enzymaktivität eingestellt werden muss, kann die Menge an Enzymlösung nicht frei variiert werden. Die Konsistenz wird daher durch Zusatz von Wasser oder einer wässrigen Lösung, die gegebenenfalls einen Binder enthält, eingestellt.

20

Das Extrudieren erfolgt in einem Apparat, bei dem die zu granulierende Masse durch eine Matrize gedrückt wird. Der Lochdurchmesser der Matrize bestimmt den Teilchendurchmesser und liegt zwischen 0,5 und 2 mm. Die ausgeformten Stränglinge gelangen in den anschließenden Spheronizer. Bei richtiger Konsistenz der zu granulierenden Masse ergibt sich ein nur geringer Temperaturanstieg beim Passieren der Matrize (bis ca. 20 °C). Ist die Masse zu trocken, ist der Temperaturanstieg und der Druckaufbau viel höher, was zu teilweisem Verlust an Enzymaktivität führen kann.

30

Geeignete Extruder werden z. B. als Domextruder oder Korbextruder bezeichnet und unter anderem von Firmen wie Fitzpatrick oder Bepex vertrieben.

35

Der Spheronizer besteht im Wesentlichen aus einer horizontal rotierenden Scheibe, auf der die Stränglinge durch die Zentrifugalkraft an die Wand gedrückt werden. Die Stränglinge brechen an den durch den Extrusionsprozess vorgegebenen Mikrokerben auf, so dass zylinderförmige Teilchen mit einem Verhältnis von Durchmesser zu Längen von etwa 1:1,3 bis 1:3 entstehen. Durch die Beanspruchung im Spheronizer werden die zunächst zylinderförmigen Teilchen etwas gerundet.

40

Schließlich werden die Teilchen getrocknet. Dies geschieht bevorzugt in einem Wirbelschichttrockner, in dem erwärmte Luft von unten durch die Produktschicht geleitet wird. Die Luftmenge wird

45

5

daher so eingestellt, dass die Teilchen fluidisiert werden und wirbeln. Durch den Wärmeübergang Luft/Teilchen wird das Wasser verdunstet. Da enzymhaltige Produkte sehr temperaturlabil sind, ist darauf zu achten, dass die Produkttemperatur nicht zu hoch ansteigt, d. h. in der Regel nicht über 50 °C, bevorzugt nicht über 40 bis 45 °C. Die Trocknung kann kontinuierlich und diskontinuierlich erfolgen.

Nach der Trocknung kann das Granulat noch mittels eines Siebes fraktioniert werden (optional). Grob- und Feingut können gemahlen und in den Mischer zum Anmischen der Granuliermasse rückgeführt werden.

Granulierung und/oder Polymerbeschichtung können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Granulieren und Polymerbeschichtung können außerdem als getrennte Verfahrensschritte oder aneinander gekoppelt durchgeführt werden.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Rohgranulat in einem Wirbelbett vorgelegt, verwirbelt und mit durch Aufsprühen einer wässrigen oder nichtwässrigen, vorzugsweise wässrigen, Lösung oder Dispersion des organischen Polymers beschichtet. Dazu verwendet man vorzugsweise eine möglichst hochkonzentrierte, noch sprühfähige Flüssigkeit, wie z. B. eine 10 bis 50 gew.-%ige wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion wenigstens eines Polymers, das ausgewählt ist unter

- a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 400 bis 15 000, wie z. B. etwa 400 bis 10 000;
- b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 20 000, wie z. B. etwa 7 700 bis 14 600; insbesondere Blockcopolymere von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;
- c) Polyvinylpyrrolidon mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 7 000 bis 1 000 000, wie z. B. etwa 44 000 bis 54 000;
- d) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30 000 bis 100 000, wie z. B. etwa 45 000 bis 70 000;

6

- e) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 10 000 bis 200 000, wie z. B. etwa 20 000 bis 100 000; und
- 5 f) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6 000 bis 80 000, wie z. B. etwa 12 000 bis 65 000.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante verwendet man
10 zur Beschichtung eine 10 bis 40 gew.-%ige, vorzugsweise etwa 20 bis 35 gew.-%ige, sprühfähige wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion wenigstens eines Polymers, das ausgewählt ist unter:

- 15 g) Alkyl(meth)acrylat-Polymeren und -Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100 000 bis 1 000 000; insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymeren und Methylacrylat/Ethylacrylat-Copolymeren; und
- 20 h) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 250 000 bis 700 000, ggf. stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon.

Im Allgemeinen wird man wässrige Lösungen oder wässrige Disper-
25 sionen aus folgenden Gründen bevorzugen: Es sind keine besonderen Maßnahmen zur Aufarbeitung bzw. Rückgewinnung der Lösungsmittel notwendig; es sind keine besonderen Maßnahmen zum Explosionschutz erforderlich; einige Beschichtungsmaterialien werden bevorzugt als wässrige Lösungen oder Dispersionen angeboten.

30

In Sonderfällen kann jedoch auch der Einsatz einer nichtwässrigen Lösung oder Dispersion von Vorteil sein. Das Coatingmaterial löst sich sehr gut bzw. es kann ein vorteilhaft großer Anteil des Coatingmaterials dispergiert werden. Auf diese Weise kann eine
35 Sprühflüssigkeit mit höherem Feststoffanteil versprüht werden, was zu kürzeren Prozesszeiten führt. Die niedrigere Verdampfungsenthalpie des nichtwässrigen Lösungsmittels führt ebenfalls zu kürzeren Prozesszeiten.

40 Erfindungsgemäß brauchbare Dispersionen erhält man, indem man obige Polymere in einer wässrigen oder nichtwässrigen, vorzugsweise wässrigen Flüssigphase, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines üblichen Dispergierhilfsmittels, dispergiert. Das Aufsprühen einer Polymerlösung oder Dispersion wird vorzugsweise so
45 durchgeführt, dass man das Rohgranulat in einer Wirbelschichtapparatur oder einem Mischer vorlegt und unter gleichzeitigem Erwärmen der Vorlage das Sprühgut aufsprüht. Die Energiezufuhr er-

folgt in der Wirbelschichtapparatur durch Kontakt mit erwärmtem Trocknungsgas, häufig Luft, im Mischer durch Kontakt mit der beheizten Wandung und gegebenenfalls mit beheizten Mischwerkzeugen. Eine Vorwärmung der Lösung oder Dispersion kann dann sinnvoll
5 sein, wenn dadurch Sprühgut mit höherem Trockensubstanzanteil versprüht werden kann. Im Falle der Verwendung von organischen Flüssigphasen ist eine Lösungsmittelrückgewinnung zweckmäßig. Die Produkttemperatur während des Coatings sollte im Bereich von etwa 35 bis 50 °C liegen. Das Coating kann in der Wirbelschichtappara-
10 tur prinzipiell im Bottom-Spray-Verfahren (Düse sitzt im Anströmboden und sprüht nach oben) oder im Top-Spray-Verfahren (Coating wird von oben in die Wirbelschicht eingesprüht) durchgeführt werden.

15 Als Beispiele für geeignete Polyalkylenglycole a) sind zu nennen: Polypropylenglycole und insbesondere Polyethylenglycole unterschiedlicher Molmasse, wie z. B. PEG 4000 oder PEG 6000, erhältlich von der BASF AG unter den Handelsnamen Lutrol E 4000 und Lutrol E 6000.

20 Als Beispiele für obige Polymere b) sind zu nennen: Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolymere sowie Blockcopolymere, aufgebaut aus Polyethylenoxid- und Polypropylenoxidblöcken, wie z. B. Polymere, die von der BASF AG
25 unter der Handelsbezeichnung Lutrol F68 und Lutrol F127 erhältlich sind.

Von den Polymeren a) und b) können vorzugsweise hochkonzentrierte Lösungen von bis zu etwa 50 Gew.-%, wie z. B. etwa 30 bis
30 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiele für obige Polymere c) sind zu nennen: Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise von der BASF AG unter dem Handelsnamen Kollidon oder Luviskol vertrieben werden. Von diesen
35 Polymeren können hochkonzentrierte Lösungen mit einem Feststoffanteil von etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, vorteilhaft eingesetzt werden.

40 Als Beispiel für oben genannte Polymere d) ist zu nennen: ein Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeres, welches von der BASF AG unter der Handelsbezeichnung Kollidon VA64 vertrieben wird. Von diesen Copolymeren können hochkonzentrierte Lösungen von etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, beson-
45 ders vorteilhaft eingesetzt werden.

8

Als Beispiel für obige Polymere e) sind zu nennen: Produkte, wie sie beispielsweise von der Fa. Hoechst unter der Handelsbezeichnung Mowirol vertrieben werden. Von diesen Polymeren können Lösungen mit einem Feststoffanteil im Bereich von etwa 8 bis 20 Gew.-% 5 vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiele für geeignete Polymere f) sind zu nennen: Hydroxypropylmethylcellulosen, wie sie z. B. vertrieben werden von Shin Etsu unter dem Handelsnamen Pharmacoat.

10

Als Beispiele für oben genannte Polymere g) sind zu nennen: Alkyl(meth)acrylat-Polymere und -Copolymere, deren Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist. Als konkrete Beispiele für geeignete Copolymere sind zu nennen: Ethylacrylat/Methylmethacrylat- 15 Copolymere, welche beispielsweise unter den Handelsnamen Kollicoat EMM 30D von der BASF AG oder unter dem Handelsnamen Eutragit NE 30 D von der Fa. Röhm vertrieben werden; sowie Methacrylat/Ethylacrylat-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Kollicoat MAE 30DP von der BASF AG oder unter dem Handelsnamen Eutragit 30/55 von der Fa. Röhm vertrieben werden. Der- 20 artige Copolymere können beispielsweise als 10 bis 40 gew.-%ige Dispersionen erfindungsgemäß verarbeitet werden.

Als Beispiele für obige Polymere h) sind zu nennen: Polyvinylacetat-Dispersionen, welche mit Polyvinylpyrrolidon stabilisiert 25 sind und beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Kollicoat SR 30D von der BASF AG vertrieben werden (Feststoffgehalt der Dispersion etwa 20 bis 30 Gew.-%).

30 Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Rohgranulat in einem Wirbelbett vorgelegt und pulverbeschichtet. Die Pulverbeschichtung wird vorzugsweise mit einem Pulver eines festen Polymers durchgeführt, das ausgewählt ist unter Hydroxypropylmethylcellulosen (HPMC) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6 000 bis 80 000; 35 im Gemisch mit einem Weichmacher. Für eine Pulverbeschichtung eignen sich auch alle anderen Coatingmaterialien, die pulverförmig vorliegen können und weder als Schmelze noch als hochkonzentrierte Lösung (z. B. der Fall bei HPMC) aufgetragen werden können. 40 nen.

Die Pulverbeschichtung wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man das Coatingmaterial kontinuierlich dem im Wirbelbett vorgelegten Rohgranulat zudosiert. Die feinen Partikel des Coatingma- 45 terials (Partikelgröße im Bereich von etwa 10 bis 100 µm) legen sich an die relativ raue Oberfläche des Rohgranulats. Durch Einsprühen einer Weichmacherlösung werden die Coatingmaterialteil-

chen miteinander verklebt. Beispiele für geeignete Weichmacher sind Polyethylenglycollösungen, Triethylcitrat, Sorbitlösungen, Paraffinöl und dergleichen. Zur Entfernung des Lösungsmittels erfolgt die Beschichtung unter leichtem Erwärmen. Die Produkttemperatur liegt dabei bei weniger als etwa 60 °C, wie z. B. bei etwa 40 bis 50 °C.

Prinzipiell kann die Pulverbeschichtung auch in einem Mischer durchgeführt werden. In diesem Fall wird das Pulvergemisch zudosiert und ebenfalls mit einer Düse der Weichmacher eingedüst. Die Trocknung erfolgt durch Zuführung von Energie über die Wand des Mixers und gegebenenfalls über die Rührwerkzeuge. Auch hier sind wie bei der Beschichtung und Trocknung im Wirbelbett niedrige Produkttemperaturen einzuhalten.

15 Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Beschichtung des in einem Wirbelbett oder Mischer vorgelegten Rohgranulats mittels einer Schmelze wenigstens eines Polymers, das ausgewählt ist unter

20

a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 1 000 bis 15 000; und

25 b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen.

30 Das Schmelzcoating in einer Wirbelschicht wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man das zu coatende Granulat in der Wirbelschichtapparatur vorlegt. Das Coatingmaterial wird in einem externen Reservoir aufgeschmolzen und beispielsweise über eine beheizbare Leitung zur Sprühdüse gepumpt. Eine Erwärmung des Düsen-

35 gases ist zweckmäßig. Sprühdüse und Eintrittstemperatur der Schmelze müssen so eingestellt werden, dass das Coatingmaterial noch gut auf der Oberfläche des Granulats verläuft und dieses gleichmäßig überzieht. Eine Vorwärmung des Granulats vor Einsprühung der Schmelzen ist möglich. Bei Coatingmaterialien mit hohem

40 Schmelzpunkt muss beachtet werden, dass die Produkttemperatur nicht zu hoch eingestellt wird, um den Verlust an Enzymaktivität zu minimieren. Die Produkttemperatur sollte im Bereich von etwa 35 bis 50 °C liegen. Auch das Schmelzcoating kann im Prinzip nach dem Bottom-Spray-Verfahren oder nach dem Top-Spray-Verfahren

45 durchgeführt werden. Das Schmelzcoating in einem Mischer kann auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt werden. Entweder legt man das zu coatende Granulat in einem geeigneten Mischer vor und

10

sprüht eine Schmelze des Coatingmaterials in den Mischer ein. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das in fester Form vorliegende Coatingmaterial mit dem Produkt zu vermischen. Durch Zuführung von Energie über die Behälterwand oder über die Mischwerk-
5 zeuge wird das Coatingmaterial aufgeschmolzen und überzieht so das Rohgranulat. Je nach Bedarf kann von Zeit zu Zeit etwas Trennmittel zugegeben werden. Geeignete Trennmittel sind beispielsweise Kieselsäure, Talkum, Stearate und Tricalciumphosphat.

- 10 Der zur Beschichtung verwendeten Polymerlösung, -dispersion oder -schmelze können gegebenenfalls weitere Zusätze, wie z. B. mikrokristalline Cellulose, Talkum und Kaolin, zugesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft granuliert, polymerbeschichtete Futtermittelzusätze, umfassend eine feste granuliert
15 merbeschichtete Futtermittelzusätze, umfassend eine feste granuliert Mischung aus einem futtermitteltauglichen Träger und wenigstens einem Enzym, beschichtet mit einem futtermitteltauglichen organischen Polymer, ausgewählt unter den oben beschriebenen Polymeren a) bis g).

- 20 Die erfindungsgemäßen Futtermittelzusätze besitzen vorzugsweise eine maximalen Korngröße von etwa 0,4 bis 2 mm, insbesondere von etwa 0,5 bis 1 mm.

25 Der Gewichtsanteil des Polymer-Coatings am Gesamtgewicht des beschichteten Futtermittelzusatzes liegt im Bereich von etwa 3 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Futtermittelzusatzes. Der Restfeuchtegehalt des polymerbeschichteten Futtermittelzusatzes wird in erster Li-
30 nie von der Hygroskopizität des Polymermaterials bestimmt. Im Allgemeinen liegt der Restfeuchtegehalt im Bereich von etwa 1 bis 10 Gew.-%, wie z. B. 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der beschichteten Granulate.

- 35 Der Enzymanteil am Gesamtgewicht des beschichteten Granulats liegt bei etwa 5 bis 30 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Futtermittelzusätze enthalten wenigstens ein Enzym, das ausgewählt ist unter Oxidoreduktasen, Transfera-
40 sen, Lyasen, Isomerasen, Ligasen und Hydrolasen.

Beispiele für Hydrolasen, d. h. Enzyme, welche eine hydrolytische Spaltung von chemischen Bindungen bewirken, sind Esterasen, Glycosidasen, Etherhydrolasen, Proteasen, Amidasen, Aminidasen, Ni-
45 trilasen und Phosphatasen. Glycosidasen umfassen sowohl Endo- als auch Exo-Glucosidasen, die sowohl α - als auch β -glycosidische Bindungen spalten. Typische Beispiele hierfür sind Amylasen, Mal-

11

tasen, Zellulasen, Endo-Xylanasen, β -Glucanasen, Mannanasen, Lysozyme, Galaktosidasen, β -Glucuronidasen und dergleichen. Bevorzugt sind insbesondere Nichtstärkepolysaccharid-spaltende Enzyme, wie z. B. Amylase, Glucanase, und Xylanase, sowie Phosphatasen, wie insbesondere Phytase. Besonders bevorzugte Futtermittelzusätze enthalten 1×10^4 bis 1×10^5 U Phytase pro Gramm Gesamtgewicht des Futtermittelzusatzes. 1 U Phytase ist dabei definiert als die Freisetzung von 1 Mikromol anorganischem Phosphat pro Minute aus einem Überschuß an Phytat.

10

Als futtermitteltaugliche Trägermaterialien können übliche inerte Träger verwendet werden. Ein "inertes" Träger darf keine negativen Wechselwirkungen mit dem (den) Enzym(en) des erfindungsgemäßen Futterzusatzes zeigen, wie z. B. eine irreversible Inhibition der Enzymaktivität bewirken, und muss für die Verwendung als Hilfsstoff in Futtermittelzusätzen unbedenklich sein. Als Beispiele für geeignete Trägermaterialien sind zu nennen: niedermolekulare anorganische oder organische Verbindungen sowie höhermolekulare organische Verbindungen natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Beispiele für geeignete niedermolekulare anorganische Träger sind Salze, wie Natriumchlorid, Calciumcarbonat, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat. Beispiele für geeignete organische Träger sind insbesondere Zucker, wie z. B. Glucose, Fructose, Saccharose sowie Dextrine und Stärkeprodukte. Als Beispiele für höhermolekulare organische Träger sind zu nennen: Stärke- und Cellulosepräparate, wie insbesondere Maisstärke, oder Getreidemehle, wie z. B. Weizen-, Roggen-, Gersten- und Hafermehl oder Gemische davon. Das Trägermaterial ist in dem polymerbeschichteten Granulat, bezogen auf Trockenbasis, in einem Anteil von etwa 10 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise etwa 50 bis 85 Gew.-%, enthalten.

Neben Enzym und Trägermaterial können weitere Zusätze im Granulat enthalten sein, wie z. B. als Enzymstabilisatoren wirkende anorganische Salze mit zweiwertigen Kationen, wie beispielsweise Zinksulfat, Magnesiumsulfat und Calciumsulfat in einem Anteil von etwa 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 5 Gew.-%. Außerdem können im Granulat weitere ernährungsrelevante Zusätze, wie z. B. Vitamine (beispielsweise Vitamine A, B₁, B₂, B₆, B₁₂, D₃, E, K₃ und dergleichen) oder Spurenelemente (wie z. B. Mangan, Eisen, Kupfer, Zink, Iod, Selen in Form geeigneter Salze), vorliegen. Der Gesamtanteil solcher Zusätze kann beispielsweise im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des beschichteten Granulats, liegen.

Sollten die Klebeeigenschaften des eingesetzten Enzyms nicht ausreichen, um ein mechanisch stabiles Rohgranulat zu erzeugen, so ist die Verwendung von Bindemitteln als zusätzliche Granulier-

12

hilfsmittel von Vorteil. Als Beispiele für geeignete Bindemittel sind zu nennen: Lösungen von Kohlehydraten, wie z. B. Glucose, Saccharose, Dextrine und dergleichen, Zuckeralkohole, wie z. B. Mannit, oder Polymerlösungen, wie beispielsweise Lösung n von Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Polyvinylpyrrolidon (PVP), ethoxilierte Cellulose (EC), Ethylcellulose oder Propylcellulose. Der Bindemittelanteil, bezogen auf das Trockengewicht des beschichteten Granulats, liegt beispielsweise im Bereich von etwa 0 bis 20 Gew.-%, wie z. B. 1 bis 6 Gew.-%, je nach Art und Klebeeigenschaften des verwendeten Bindemittels.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft pelletierte Futtermittelzusammensetzungen, welche neben üblichen Bestandteilen wenigstens einen Futtermittelzusatz gemäß obiger Definition als Beimischung enthalten.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung eines Futtermittelzusatzes nach obiger Definition zur Herstellung von pelletierten Futtermittelzusammensetzungen.

20

Zur Herstellung der pelletierten Futtermittelzusammensetzungen werden die erfindungsgemäß hergestellten beschichteten Enzymgranulate mit üblichem Tierfutter (wie z. B. Schweinemastfutter) vermischt. Der Enzymgranulatanteil wird so gewählt, dass der Enzymgehalt z. B. im Bereich von 10 bis 1.000 ppm liegt. Anschließend wird das Futter mit Hilfe einer geeigneten Pelletpresse pelletiert. Dazu wird das Futtergemisch üblicherweise durch Dampfeinleitung konditioniert und anschließend durch eine Matrize gepresst. Je nach Matrize können so Pellets von etwa 2 bis 12 mm Durchmesser hergestellt werden. Die höchste Prozesstemperatur tritt dabei beim Pressen des Gemisches durch die Matrize auf. Hier können Temperaturen im Bereich von etwa 60 bis 100 °C erreicht werden.

Die vorliegende Erfindung wird nun an Hand der folgenden nicht limitierenden Beispiele und der beiliegenden Figuren näher erläutert.

In Figur 1 ist schematisch eine Wirbelbettrockner-Anlage zur diskontinuierlichen Herstellung eines polymerbeschichteten Granulats gezeigt. In einen Wirbelbettrockner 1, versehen mit einem Innenfilter 2 und einem Lochboden 3, wird von unten mit Hilfe des Gebläses 5 Luft L, die durch die Heizung 6 vorgewärmt wurde, eingeleitet. Über die Produktaufgabe 4 wird eine Füllung sphäronisiertes, getrocknetes Rohgranulat T zu Beginn des Prozesses in den Wirbelbettrockner 1 vorgelegt und durch die vorgewärmte Luft verwirbelt. Auf das so gebildete Wirbelbett wird Polymerlösung E

13

über die Sprühvorrichtung 7 mit Hilfe von Druckluft D in den Wirbelbettrockner oberhalb des Wirbelbettes eingesprüht. Sobald die gewünschte Menge eingesprüht ist, wird die Zufuhr von Polymerlösung E unterbrochen, das Rohprodukt gegebenenfalls im Wirbelbett 5 nachgetrocknet und über den Produktaustrag 9 aus dem Wirbelbettrockner 1 in die Siebvorrichtung 10 geleitet, wo es in Grobgut G und Produkt P mit der gewünschten Korngröße aufgetrennt wird. Die Prozessabluft A wird nach Durchtritt durch den Innenfilter 2 über die Ableitung 8 zum Abluftfilter 11 geleitet, dort von Feinstteilen 10 befreit, welche im Behälter 12 gesammelt werden, und wird über das Gebläse 13 aus der Anlage entfernt.

Figur 2 zeigt schematisch eine diskontinuierliche Mischvorrichtung zur Herstellung polymerbeschichteter Granulate. In einen Mischer 21, der mit einem Heizmantel 22 und einem über den Motor M angetriebenen Rührwerk 23 versehen ist, wird über die Produktaufgabe 24 Rohgranulat T sowie festes Coatingmaterial C gleichzeitig oder zeitlich versetzt eingeleitet. Mit Hilfe des Heizmantels 22 wird der Mischer soweit erwärmt, dass das Coatingmaterial 20 schmilzt und auf dem Granulat eine gleichmäßige Beschichtung ausbildet. Nach Ausbildung der Polymerbeschichtung wird durch Verringerung der Heizleistung die Temperatur im Mischer so weit verringert, dass die Polymerbeschichtung verfestigt. Anschließend wird das Rohprodukt über den Produktaustrag 25 zum Sieb 26 geleitet, wo es in Grobgut G und Produkt P mit der gewünschten Korngröße aufgetrennt wird.

Beispiel 1

30 Wirbelbettcoating mit wässriger Polyvinylalkohol-Lösung

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 35 550 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde Polyvinylalkohol (PVA) der Fa. Hoechst (Charge-Nr. 601 B4 1153; Handelsname Mowiol 8/88) mit einem Restfeuchtegehalt von < 1 % verwendet. Für die Versuchsdurchführung 40 wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 170 mm und ein Lochboden mit 12 % freier Fläche eingesetzt.

14

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde unter Wirbeln mit einer Zulufttemperatur von 45 bis 55 °C und Zuluftmenge von 50 m³/h auf 45 °C Produkttemperatur erwärmt. Der Polyvinylalkohol (78 g) wurde in einem Becherglas bei Raumtemperatur unter Rühren in VE-Wasser (702 g) gelöst. Da als Lösung aufgesprühter Polyvinylalkohol starke Verklebungseigenschaften zeigt, wurde Talkum eingeschlemmt (15,6 g entsprechend 20 %, bezogen auf PVA), um diese Eigenschaft zu verringern. Die so erhaltene Talkum-Dispersion wurde auf einem Magnetrührer 30 min gerührt, um sie zu homogenisieren und das Talkum feinst zu verteilen, und ein Verstopfen der Düse zu vermeiden. Die Dispersion wurde zum Versprühen auf 35 °C erwärmt, um die Viskosität abzusenken, wodurch die Herstellung eines feineren Sprühfilms ermöglicht wurde. Wegen der starken Filmbildung wurde die Sprühdauer nur auf 1 - 2 g/min eingestellt. Die Dispersion wurde mit einer Membranpumpe gefördert und bei 1,5 - 2 bar Sprühdauer im Topsprayverfahren mittels einer Zweistoffdüse (1,2 mm) auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühens wurde die Zuluftmenge schrittweise auf 140 m³/h erhöht, um die Wirbelung aufrecht zu erhalten. Durch die erwärmte Zuluft wurde das Wasser der Coatinglösung verdunstet und der Polyvinylalkohol legte sich als Schutzhülle (Coating) um die Granulatpartikel. Die Sprühdauer betrug 540 min, wobei die Produkttemperatur 45 °C und die Zulufttemperatur 45 bis 52 °C betrug. Anschließend wurde das Produkt bei 45 °C Produkttemperatur 25 min getrocknet, wobei die Zuluftmenge wieder auf 100 m³/h abgesenkt wurde, um den Abrieb der Coatinghülle möglichst gering zu halten. Das Produkt wurde unter Wirbeln auf 30 °C Produkttemperatur abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte:	4 %
Phytase-Aktivität:	ca. 6 000 U/g
Aussehen (Mikroskop):	Partikel mit relativ rauher Oberfläche, geschlossene Hülle.

Beispiel 2

Wirbelbettcoating mit einer wässrigen Polyethylenglycol 6000-Lösung

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 570 µm (Siebanalyse).

15

Als Coatingmaterial wurde Polyethylenglycol 6000 der Fa. SERVA (Lot. 09515, Restfeuchtegehalt von < 1 %) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 110 mm und ein Lochboden mit 12 % freier Fläche eingesetzt.

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde unter Wirbeln mit einer Zulufttemperatur von 60 °C und Zuluftmenge von 30 m³/h auf 40 °C Produkttemperatur erwärmt. Das Polyethylenglycol (78.3 g) wurde in einem Becherglas bei Raumtemperatur unter Rühren in VE-Wasser (77,7 g) gelöst und bei 1,5 bar Sprühdruk im Topsprayverfahren mittels einer Zweistoffdüse (1 mm) auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühens wurde die Zuluftmenge schrittweise auf 50 m³/h erhöht, um die Wirbelung aufrecht zu erhalten. Durch die erwärmte Zuluft wird das Wasser der Coatinglösung verdunstet und das Polyethylenglycol legte sich als Schutzhülle um die Granulatpartikel. Die Sprühdauer betrug 14 min, wobei die Produkttemperatur auf 40 °C gehalten wurde und die Zulufttemperatur ca. 60 °C betrug. Anschließend wurde das Produkt bei 40 °C Produkttemperatur 60 min getrocknet, wobei die Zuluftmenge wieder schrittweise auf 40 m³/h abgesenkt wurde, um einen Abrieb der Coatinghülle möglichst gering zu halten. Das Produkt wurde unter Wirbeln auf 30 °C Produkttemperatur abgekühlt.

25

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 4 bis 5 %

Phytase-Aktivität: ca. 6 000 U/g

30 Aussehen (Mikroskop): Partikel mit relativ glatter Oberfläche, geschlossene Hülle.

Beispiel 3

35 Wirbelbettcoating mit einer Polyethylenglycol 6000-Schmelze

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 600 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde Polyethylenglycol 6000 der Fa. SERVA (Lot. 09515, Restfeuchtegehalt von < 1 %), verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein

16

Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 110 mm und ein Lochboden mit 12 % freier Fläche eingesetzt.

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde unter
5 Wirbeln mit einer Luftmenge von 30 m³/h auf 40 °C Produkttemperatur erwärmt. Das Polyethylenglycol (78,3 g) wurde im Becherglas in einem Ölbad bei 120 °C aufgeschmolzen und bei 2,5 bar Sprühdruk mit beheiztem Sprühgas von 80 bis 95 °C mittels einer Zweistoffdüse (1 mm) im Topsprayverfahren auf das Enzymgranulat auf-
10 gesprüht. Während des Sprühens wurde das Coatingmaterial und die Einsaugleitung auf 100 bis 120 °C beheizt, um einen feinen Sprühnebel zu erhalten, so dass sich eine gleichmäßige Coatingschicht um die Partikel bildet und diese geschlossen umhüllt. Die Sprühdauer betrug 12 min, wobei die Produkttemperatur auf 40 °C gehalten wurde und die Zuluft 35 bis 40 °C betrug. Anschließend wurde
15 das Produkt in 50 min unter Wirbeln bei 30 m³/h Zuluft auf 30 °C abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

20

Restfeuchte: 4%
Phytase-Aktivität: ca. 6 000 U/g
Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter Oberfläche.

25 Beispiel 4

Wirbelbettcoating mit einer Schmelze eines Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymeren

30 Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 600 µm (Siebanalyse).

35

Als Coatingmaterial wurde Lutrol F68 (Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockpolymer, BASF Lot. 70 - 0243, mit einem Restfeuchtegehalt von < 1 %) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Wirbelbett Typ GPCG5 mit einem Behältervolumen von 20 l mit einer
40 Zweistoffdüse (1,5 mm) und als Einsatz ein Boden-Typ PZ 100 µm verwendet.

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (5 kg) wurde unter Wirbeln mit einer Luftmenge von 30 m³/h auf 43 °C Produkttemperatur erwärmt. Das Lutrol F68 (1 kg) wurde als Schmelze (120 °C) mit
45 beheiztem Sprühgas von 100 °C und 3 bar auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühprozesses wurde die Luftmenge auf

17

50 m³/h erhöht, um die Wirbelschichthöhe zu halten. Die Sprühdauer betrug 64 min, wobei die Produkttemperatur 43 bis 48 °C und die Zulufttemperatur 44 bis 45 °C betrug. Anschließend wurde das Produkt unter Wirbeln bei 45 m³/h Zuluft auf 26 °C abgekühlt.

5

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 5-7%

Phytase-Aktivität: ca. 5 400 U/g

10 Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter, tropfenartiger Oberfläche

Vergleichsbeispiel 1

15 Wirbelbettcoating mit einer Fett-Schmelze

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 700 µm (Siebanalyse).

20

Als Coatingmaterial wurde Fett (gehärteter Rindertalg der Fa. Henkel, EDENOR NHTI-G CAS-NR. 67701-27-3, mit einem Restfeuchte-

25

gehalt von < 1 %) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Metallkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 110 mm und ein Lochboden mit 12 % freier Fläche eingesetzt.

30

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (750 g) wurde unter Wirbeln mit einer Luftmenge von 50 m³/h auf 45 °C Produkttemperatur erwärmt. Das Fett (321 g) wurde im Becherglas in einem Ölbad bei 100 °C aufgeschmolzen und bei 3 bar Sprühdruk mit beheiztem

35

Sprühgas von 85 -90 °C durch Unterdruckeinsaugung über eine beheizte Leitung im Topsprayverfahren mit einer 1 mm Zweistoffdüse auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühens wird das Coatingmaterial und die Einsaugleitung auf 100 bis 120 °C beheizt, um einen feinen Sprühnebel zu erhalten, damit sich eine gleichmäßige Coatingschicht um die Partikel bildet und diese geschlossen umhüllt. Während des Sprühprozesses wurde die Luftmenge auf 60 m³/h erhöht, um die Wirbelschichthöhe zu halten. Die Sprühdauer betrug 15 min, wobei die Produkttemperatur 45 bis 48 °C und die Zulufttemperatur ca. 45 °C betrug. Anschließend wurde das Produkt

45

unter Wirbeln bei 50 m³/h Zuluft auf 30 °C abgekühlt.

18

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

- Restfeuchte: 6 - 8%
Phytase-Aktivität: ca. 5 500 U/g
5 Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter Oberfläche,
geschlossene Hülle.

Beispiel 5

10 Wirbelbettcoating mit einer wässrigen Dispersion von Polyvinylacetat

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 570 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde eine Polyvinylacetat-Dispersion, stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon (Kollicoat SR 30D, BASF Prod. Nr. 201076, Lot. 18 - 0847 mit einem Feststoffgehalt von 30 %) verwendet. Als Coatingzusatz wurde Mikrokristalline Cellulose AVICEL PH 105 Lot. 00587 der Fa. SERVA eingesetzt. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 170 mm und ein Lochboden mit 16 % freier Fläche eingesetzt.

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde bei Raumtemperatur mit einer Zuluftmenge von 35 m³/h gewirbelt. Es wurde eine Dispersion aus AVICEL PH 105 (97,9 g) und VE-Wasser (310 g) unter 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur in einem Becherglas hergestellt und diese in die Kollicoat-Dispersion (467 g) eingerührt. Dieses Dispersionsgemisch wurde mit einer Zweistoffdüse (1,2 mm) bei einer Zulufttemperatur von 35 °C, Zuluftmenge von 45 m³/h, bei 1,5 bar durch Förderung mit einer Membranpumpe auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Die Produkttemperatur beträgt während des Sprühens 17 bis 20 °C. Die Dispersion wurde im Topsprayverfahren auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Dabei verdunstet das Wasser der Coatinglösung und die Kollicoatpartikel umhüllen die Granulatteilchen und verkleben auf deren Oberfläche (Coating). Um die starken Verklebungseigenschaften (Filmbildung) von Kollicoat zu mildern, wurde Mikrokristalline Cellulose zugesetzt. Während des Sprühens wurde die Zuluftmenge schrittweise auf 65 m³/h erhöht, um die Wirbelung aufrecht zu erhalten. Die Sprühdauer betrug 43 min. Anschließend wurde das Produkt bei 20 bis 26 °C Produkttemperatur 80 min getrocknet, wobei

19

die Zuluftmenge auf 55 m³/h abgesenkt wurde, um ein Abrieb der Coatinghülle möglichst gering zu halten.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

5

Restfeuchte: 7 %

Phytase-Aktivität: ca. 4 700 U/g

Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter Oberfläche,
geschlossene Hülle.

10

Beispiel 6

Mischercoating mit einer Polyethylenglycol 6000-Schmelze

15 Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von ca. 600 µm (Siebanalyse). Als Coatingmaterial wurde Polyethylenglycol

20 6000 der Fa. SERVA (Lot. 09515 mit einem Restfeuchtegehalt von < 1 %) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Lödigmischer Typ M 5 R mit Pflugscharen und 5 l Fassungsvermögen verwendet.

25 Das im Mischer vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde unter Mischen von 170 U/min auf 56 °C temperiert. Anschließend wurde ein Teil der 100 °C heißen Polyethylenglycolschmelze dazugegeben, bis das Produkt anfang zu verkleben. Durch Kühlen über die Behälterwand wurde die Produkttemperatur bei 50 bis 54 °C gehalten, bis
30 die Masse homogen war. Ab 50 °C zerfielen die Verklebungen wieder und die restliche Schmelze (Gesamtmenge 233 g) wurde zugegeben. Beim langsamen Abkühlen des Produktes erstarrte das Polyethylenglycol und umschloss die Partikel vollständig. Das gecoatete Produkt wurde bei 48 bis 46 °C 5 Minuten bei 220 U/min nachgemischt
35 und dann bei gleicher Rührgeschwindigkeit auf 36 °C abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 2 bis 3 %

40 Phytase-Aktivität: ca. 5 000 U/g

Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter Oberfläche

Vergleichsbeispiel 2

45 Mischercoating mit einer Fett-Schmelze

20

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 8 % und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 5 600 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde Fett (gehärteter Rindertalg der Fa. Henkel, EDENOR HTI-G CAS-NR. 67701-03-5 mit einem Restfeuchtegehalt von < 1 %) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein 10 Lödigemischer Typ M 5 R mit Pflugscharen und 5 l Fassungsvermögen verwendet.

Das im Mischer vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde mit dem Fett (175 g) unter Mischen bei 170 U/min auf 55 °C temperiert. Das 15 Fett begann bei 51 °C zu schmelzen und legte sich als Film um die Granulate. Ab 55 °C begann das Produkt zu verkleben. Durch Kühlen über die Behälterwand wurde die Produkttemperatur langsam abgesenkt, wobei das Fett wieder erstarrte und die Partikel mit einer Schutzhülle umschloss. Beim Erstarren des Fettes wurde die Dreh- 20 zahl auf 220 U/min erhöht, so dass die Verklebungen zerfielen, bevor das Produkt eine Temperatur von 36 °C erreicht hatte.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

25 Restfeuchte: 6 bis 8 %
Phytase-Aktivität: ca. 6 200 U/g
Aussehen (Mikroskop): Partikel mit sehr glatter, geschlossener Oberfläche.

30 Versuch 1: Bestimmung der Pelletierstabilität

Zur Beurteilung der Stabilität der Futtermittelenzyme beim Pelletieren wurde eine Standardpelletierung festgelegt. Dazu wird zur Verbesserung der analytischen Gehaltsbestimmungen die Dosierung 35 im Futter erhöht. Die Pelletierung wird so gefahren, dass stets eine Pellettemperatur von 80 bis 85 °C erreicht wird. Vom pelletierten Futter wird die Aktivität des Enzyms im Vergleich zur Ausgangsaktivität bestimmt. Gegebenenfalls nach Korrektur um den Gehalt an Enzym, der nativ vorhanden ist, kann die Retention be- 40 rechnet werden. Zur Kontrolle wird stets eine "Standardprobe" mitpelletiert und entsprechend analysiert.

Die Analysenmethode für Phytase ist in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben: Simple and Rapid Determination of Phytase 45 Activity, Engelen et al., Journal of AOAC International, Vol. 77, No. 3, 1994; Phytase Activity, General Tests and Assays, Food Chemicals Codex (FCC), IV, 1996, p. 808-810; Bestimmung der Phy-

21

taseaktivität in Enzymstandardmaterialien und Enzympräparaten VDLUFA-Methodenbuch, Band III, 4. Erg. 1997; oder Bestimmung der Phytaseaktivität in Futtermitteln und Vormischungen VDLUFA-Methodenbuch, Band III, 4. Erg. 1997.

5

Als Futter wird stets ein "Standardfutter" mit folgender Zusammensetzung eingesetzt:

	Mais	20,7	%
10	Gerste	40,0	%
	Manjok	10,0	%
	Hafer	13,0	%
	Soja	3,0	%
	Fischmehl	3,0	%
15	Weizengrießkleie	0,84	%
	Sojaöl	0,5	%
	Kalk	1,2	%
	Salze	0,2	%
	Spurenelemente	0,06	%
20	Methionin	0,05	%
	Cholinchlorid (50 %)	0,05	%
	Ca-Propionat	0,4	%
		100	%

25 Die in obigen Beispielen hergestellten geccoateten Granulate wurden mit obigem Standardfutter vermischt (Anteil 500 ppm), pelletiert und auf relative Verbesserung der Retention der Enzymaktivität analysiert. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 1 zusammengefasst.

30

Tabelle 1: Erzielte Pelletierstabilität durch Coating-Übersicht

	Bsp. Nr.	Coating- Substanz	Typ	Coating- anteil [%] ¹⁾	Pelletier- temperatur [°C]	rel. Verbesserung der Retention [%] ²⁾
35	1	PVA	L	9,5	85	19/66
	2	PEG 6000	L	10	84	15/71
	3	PEG 6000	S	10	84	15/74
	4	F68	S	16	85	23/73
	V1	Fett	S	30	80	24/74
40	5	SR 30 D	D	25	84	30/82
	6	PEG 6000	S	25	80	26/67
	V2	Fett	S	20	80	25/79

L: Lösung, S: Schmelze, D: Dispersion

1) Gew.-%

2) rel. Verbesserung der Retention der Enzymaktivität nach Pelletierung: $\left[\frac{\text{Retention mit Coating} - \text{Retention ohne Coating}}{\text{Retention ohne Coating}} \right] \cdot 100$ / Retention mit Coating

45

22

Berechnungsbeispiel:

Retention mit Coating: 66 %; Retention ohne Coating: 55,5 %.

Rechnung: $((66 - 55,5) : 55,5) \cdot 100 = 19;$

Angabe in der Tabelle 1: 19/66

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines polymerbeschichteten, granu-
5 lierten, enzymhaltigen Futtermittelzusatzes, wobei man
 - (1) ein Gemisch umfassend einen futtermitteltauglichen Träger und wenigstens ein Enzym zu einem Rohgranulat verarbeitet;
10
 - (2) das Rohgranulat mit einem futtermitteltauglichen organischen Polymer beschichtet, indem man das Rohgranulat
 - (2a) in einem Wirbelbett mit einer Schmelze, einer Lösung
15 oder einer Dispersion des organischen Polymers besprüht oder in einem Wirbelbett eine Pulverbeschichtung mit dem organischen Polymer durchführt; oder
 - (2b) in einem Mischer mit einer Schmelze, einer Lösung
20 oder einer Dispersion des organischen Polymers beschichtet oder eine Pulverbeschichtung mit dem organischen Polymer durchführt;
- und das jeweils erhaltene polymerbeschichtete Granulat
25 gegebenenfalls nachtrocknet, abkühlt und/oder von Grobanteilen befreit.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
ein Gemisch, umfassend den futtermitteltauglichen Träger und
30 eine Lösung wenigstens eines Enzyms durch Extrusion, Mischergranulation, Wirbelschichtgranulation, Telleragglomeration oder Kompaktierung zu einem Rohgranulat verarbeitet.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
35 gekennzeichnet, dass man das feuchte Rohgranulat vor Durchführung der Polymerbeschichtung sphäronisiert.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
40 gekennzeichnet, dass man die Granulierung und/oder Polymerbeschichtung kontinuierlich oder diskontinuierlich durchführt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
45 gekennzeichnet, dass das Rohgranulat eine enge Korngrößenverteilung aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohgranulat mit einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion des organischen Polymers beschichtet.
- 5
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Beschichtung eine 10 bis 50 gew.-%ige wässrige oder nicht wässrige Lösung wenigstens eines Polymers einsetzt, das ausgewählt ist unter
- 10
- a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 400 bis 15 000;
- 15
- b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;
- 20
- c) Polyvinylpyrrolidon mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 7 000 bis 1 000 000;
- d) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30 000 bis 100 000;
- 25
- e) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 20 000 bis 100 000; und
- f) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6 000 bis 80 000.
- 30
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Beschichtung eine 10 bis 40 gew.-%ige wässrige oder nichtwässrige Dispersion oder Lösung wenigstens eines Polymers einsetzt, das ausgewählt ist unter:
- 35
- a) Alkyl(meth)acrylat-Polymeren und -Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100 000 bis 1 000 000; insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymeren und Methylacrylat/Ethylacrylat-Copolymeren; und
- 40
- b) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 250 000 bis 700 000, ggf. stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon.
- 45

25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Pulverbeschichtung mit einem Pulver eines festen Polymers durchführt, das ausgewählt ist unter Hydroxypropylmethylcellulosen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6 000 bis 80 000; im Gemisch mit einem Weichmacher.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Beschichtung eine Schmelze wenigstens eines Polymers verwendet, das ausgewählt ist unter:
- a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 1 000 bis 15 000;
 - b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen.
11. Granulierter, polymerbeschichteter Futtermittelzusatz, umfassend eine feste granulierte Mischung aus einem futtermitteltauglichen Träger und wenigstens einem Enzym, beschichtet mit einem futtermitteltauglichen organischen Polymer, ausgewählt unter:
- a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 400 bis 15 000;
 - b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;
 - c) Polyvinylpyrrolidon mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 7 000 bis 1 000 000;
 - d) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30 000 bis 100 000;
 - e) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 20 000 bis 100 000;
 - f) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6 000 bis 80 000;

26

- g) Alkyl(meth)acrylat-Polymeren und -Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100 000 bis 1 000 000, insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymeren und Methylacrylat/Ethylacrylat-Copolymeren;
- h) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 250 000 bis 700 000, ggf. stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon.
12. Futtermittelzusatz nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch eine mittlere Korngröße von etwa 0,4 bis 2 mm aufweisen.
13. Futtermittelzusatz nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass er wenigstens ein Enzym enthält, das ausgewählt ist unter Oxidoreduktasen, Transferasen, Lyasen, Isomerasen, Ligasen, Phosphatasen und Hydrolasen.
14. Futtermittelzusatz nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolase ein Nichtstärkepolysaccharid-spaltendes Enzym ist.
15. Futtermittelzusatz nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatase Phytase ist.
16. Futtermittelzusatz nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass er $1 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^5$ U Phytase pro Gramm Gesamtgewicht umfasst.
17. Pelletierte Futtermittelzusammensetzung, welche neben üblichen Bestandteilen wenigstens einen Futtermittelzusatz nach einem der Ansprüche 11 bis 16 als Beimischung enthält.
18. Verwendung eines Futtermittelzusatzes nach einem der Ansprüche 11 bis 16 zur Herstellung von pelletierten Futtermittelzusammensetzungen.

1/2

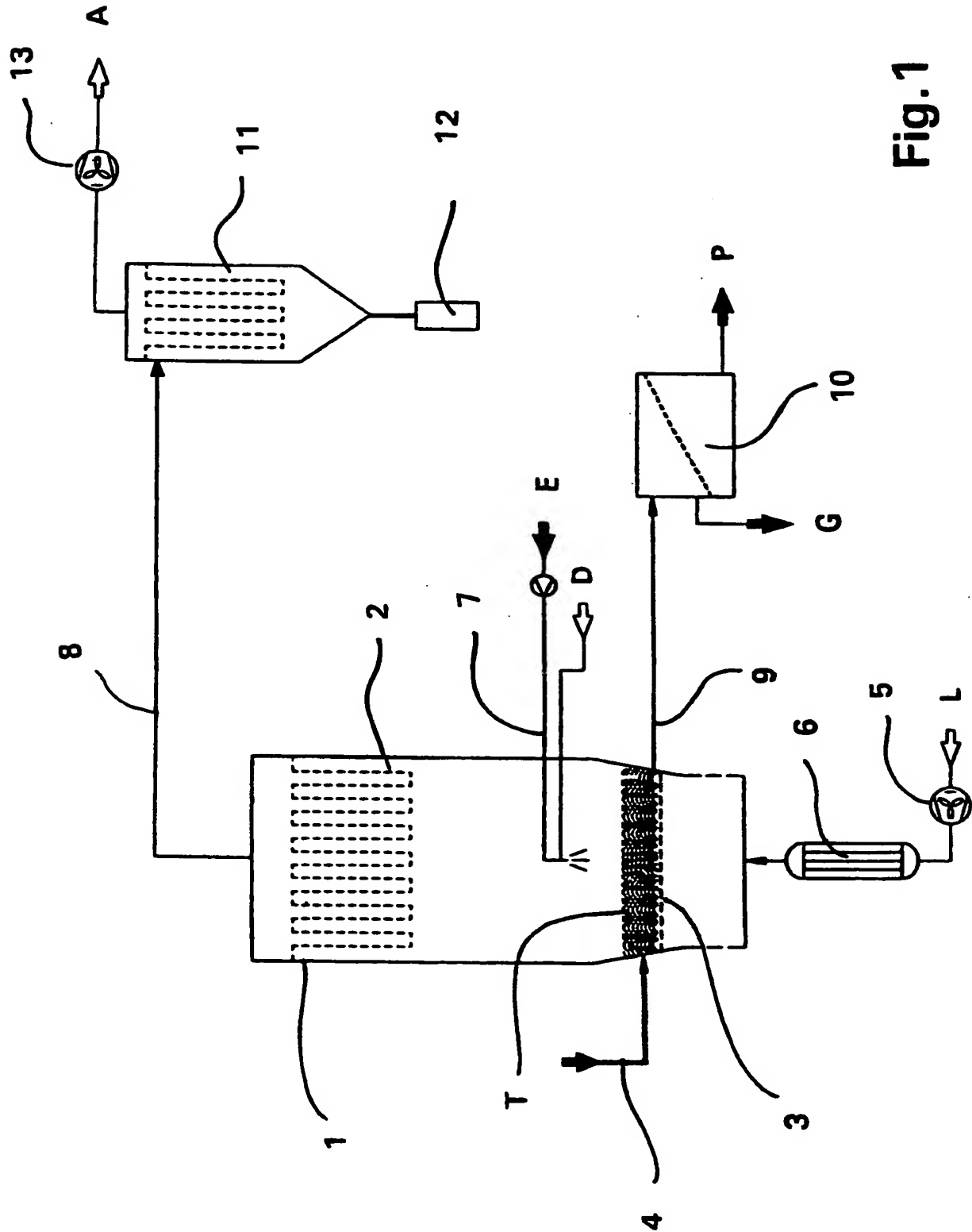


Fig. 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2/2

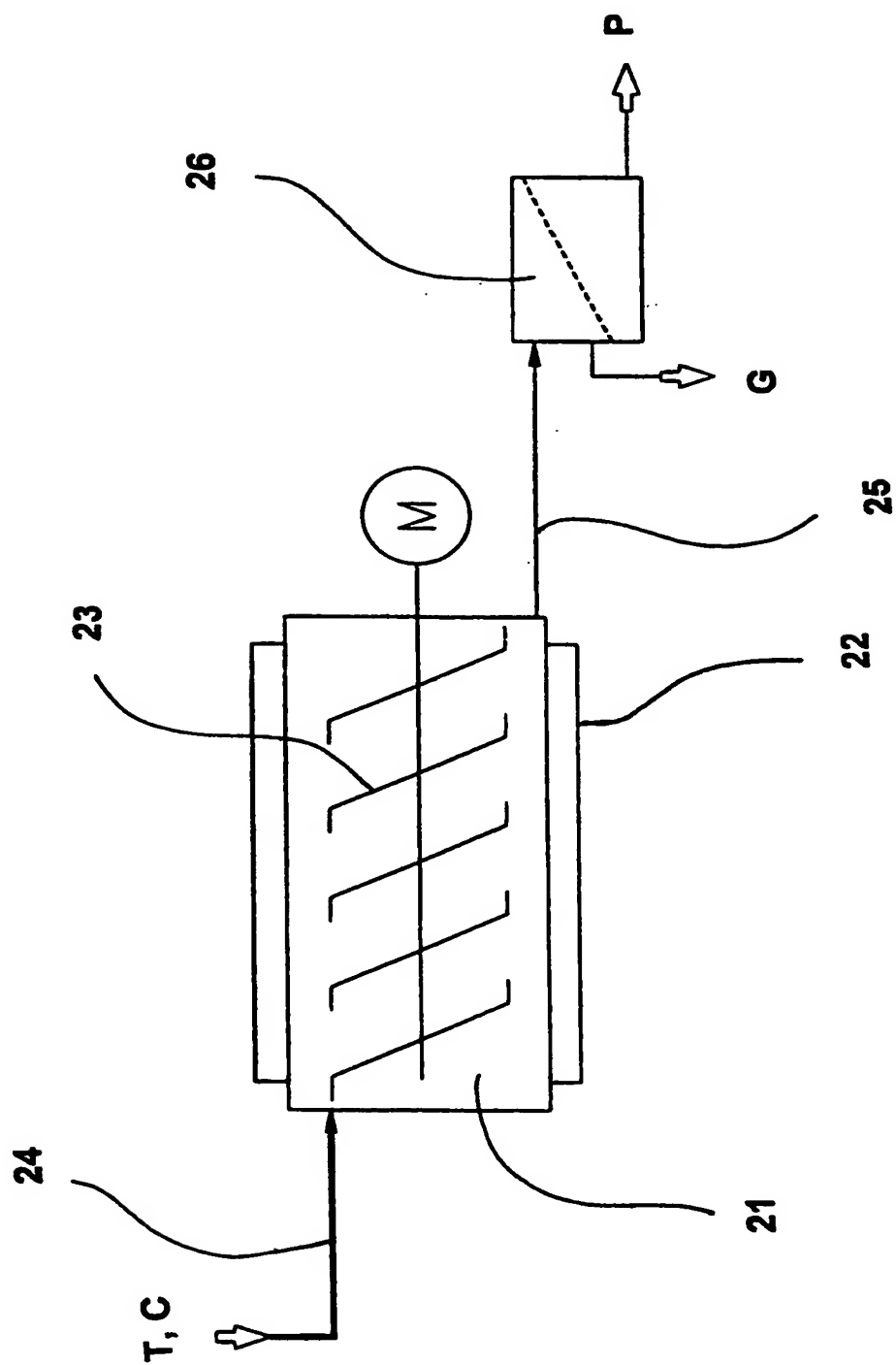


Fig. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte loc application No
PCT/EP 00/05793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A23K1/00 A23K1/165

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A23K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, CAB Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 00 47060 A (DSM NV ;ANDELA CARL SIDONIUS MARIA (NL); KLEIN HOLKENBORG AUGUSTIN) 17 August 2000 (2000-08-17) examples 4-8 claims 1-4,12-25 ---	1-7, 11-18
E	WO 00 36927 A (BASF AG ;BETZ ROLAND (DE); HARZ HANS PETER (DE); HEINZL WOLFGANG ()) 29 June 2000 (2000-06-29) page 2, line 38 - line 47 page 3, line 8 - line 15 page 3, line 33 - line 36 page 4, line 1 - line 6 page 4, line 40 -page 5, line 27 page 6, line 1 -page 7, line 32 claims 1-8 --- -/--	1,10-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 2000

Date of mailing of the international search report

24/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dekeirel, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

.ional Application No

PCT/EP 00/05793

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 99 51210 A (GENENCOR INT) 14 October 1999 (1999-10-14) page 4, line 37 -page 5, line 2 page 5, line 13 - line 15 page 6, line 31 - line 33 examples 1-4 claims 1-7,20,21 ---	1,6,7, 11,13
X	WO 98 54980 A (HARZ HANS PETER ;BARENDSE RUDOLF CAROLUS MARIA (NL); GIST BROCADES) 10 December 1998 (1998-12-10) page 11, line 5 - line 17 page 12, line 14 -page 14, line 26 examples 6,7,9 claims 1-5,8,9,12-27 ---	1-7, 11-18
X	WO 97 12958 A (GENENCOR INT) 10 April 1997 (1997-04-10) page 3, last paragraph -page 4, paragraph 1 page 5, paragraph 3 - paragraph 4 examples 1-10 claims 1-7 ---	1,2,4-6, 11-13
Y	---	7-9
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199627 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 1996-263781 XP002152846 -& JP 08 109126 A (AMANO PHARM KK), 30 April 1996 (1996-04-30) abstract ---	7,8
Y	WO 94 26883 A (DILLISSEN MARC ;FEIJEN JAN (NL); ANDELA CARL SIDONIUS MARIA (NL);) 24 November 1994 (1994-11-24) page 5, line 9 - line 20 claims 1,2,4-13 ---	7,8
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199503 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B02, AN 1995-019176 XP002152847 -& JP 06 305960 A (TERUMO CORP), 1 November 1994 (1994-11-01) abstract ---	9
X	EP 0 913 468 A (GIST BROCADES BV) 6 May 1999 (1999-05-06) column 2, line 39 - line 49 examples 1,2 -----	1,6,7,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. J. Application No
PCT/EP 00/05793

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0047060 A	17-08-2000	NONE	
WO 0036927 A	29-06-2000	DE 19859385 A	29-06-2000
WO 9951210 A	14-10-1999	AU 3637599 A	25-10-1999
WO 9854980 A	10-12-1998	AU 8435798 A	21-12-1998
		AU 8435898 A	21-12-1998
		BR 9809919 A	03-10-2000
		CN 1268029 T	27-09-2000
		CN 1263438 T	16-08-2000
		WO 9855599 A	10-12-1998
		EP 0986313 A	22-03-2000
		EP 0990026 A	05-04-2000
		GB 2340834 A	01-03-2000
		GB 2341077 A	08-03-2000
		NO 995993 A	06-12-1999
		NO 995994 A	06-12-1999
		PL 337457 A	14-08-2000
		PL 337464 A	14-08-2000
		ZA 9804834 A	04-01-1999
		ZA 9804835 A	04-01-1999
WO 9712958 A	10-04-1997	AU 718010 B	06-04-2000
		AU 7392496 A	28-04-1997
		EP 0862623 A	09-09-1998
		US 6120811 A	19-09-2000
JP 8109126 A	30-04-1996	NONE	
WO 9426883 A	24-11-1994	AU 677342 B	17-04-1997
		AU 6970594 A	12-12-1994
		CA 2140530 A	24-11-1994
		CN 1110059 A	11-10-1995
		EP 0675952 A	11-10-1995
		FI 950183 A	16-01-1995
		PL 307854 A	26-06-1995
JP 6305960 A	01-11-1994	NONE	
EP 0913468 A	06-05-1999	JP 11113479 A	27-04-1999
		US 6083538 A	04-07-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A23K1/00 A23K1/165

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A23K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, CAB Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
E	WO 00 47060 A (DSM NV ;ANDELA CARL SIDONIUS MARIA (NL); KLEIN HOLKENBORG AUGUSTIN) 17. August 2000 (2000-08-17) Beispiele 4-8 Ansprüche 1-4,12-25 ---	1-7, 11-18
E	WO 00 36927 A (BASF AG ;BETZ ROLAND (DE); HARZ HANS PETER (DE); HEINZL WOLFGANG () 29. Juni 2000 (2000-06-29) Seite 2, Zeile 38 - Zeile 47 Seite 3, Zeile 8 - Zeile 15 Seite 3, Zeile 33 - Zeile 36 Seite 4, Zeile 1 - Zeile 6 Seite 4, Zeile 40 -Seite 5, Zeile 27 Seite 6, Zeile 1 -Seite 7, Zeile 32 Ansprüche 1-8 --- -/--	1,10-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dekeirel, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 99 51210 A (GENENCOR INT) 14. Oktober 1999 (1999-10-14) Seite 4, Zeile 37 -Seite 5, Zeile 2 Seite 5, Zeile 13 - Zeile 15 Seite 6, Zeile 31 - Zeile 33 Beispiele 1-4 Ansprüche 1-7,20,21 ---	1,6,7, 11,13
X	WO 98 54980 A (HARZ HANS PETER ;BARENDSE RUDOLF CAROLUS MARIA (NL); GIST BROCADES) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) Seite 11, Zeile 5 - Zeile 17 Seite 12, Zeile 14 -Seite 14, Zeile 26 Beispiele 6,7,9 Ansprüche 1-5,8,9,12-27 ---	1-7, 11-18
X	WO 97 12958 A (GENENCOR INT) 10. April 1997 (1997-04-10) Seite 3, letzter Absatz -Seite 4, Absatz 1 Seite 5, Absatz 3 - Absatz 4 Beispiele 1-10 Ansprüche 1-7 ---	1,2,4-6, 11-13
Y	---	7-9
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199627 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 1996-263781 XP002152846 -& JP 08 109126 A (AMANO PHARM KK), 30. April 1996 (1996-04-30) Zusammenfassung ---	7,8
Y	WO 94 26883 A (DILLISSEN MARC ;FEIJEN JAN (NL); ANDELA CARL SIDONIUS MARIA (NL);) 24. November 1994 (1994-11-24) Seite 5, Zeile 9 - Zeile 20 Ansprüche 1,2,4-13 ---	7,8
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199503 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B02, AN 1995-019176 XP002152847 -& JP 06 305960 A (TERUMO CORP), 1. November 1994 (1994-11-01) Zusammenfassung ---	9
X	EP 0 913 468 A (GIST BROCADES BV) 6. Mai 1999 (1999-05-06) Spalte 2, Zeile 39 - Zeile 49 Beispiele 1,2 -----	1,6,7,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patente

PCT/EP 00/05793

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0047060 A	17-08-2000	KEINE	
WO 0036927 A	29-06-2000	DE 19859385 A	29-06-2000
WO 9951210 A	14-10-1999	AU 3637599 A	25-10-1999
WO 9854980 A	10-12-1998	AU 8435798 A	21-12-1998
		AU 8435898 A	21-12-1998
		BR 9809919 A	03-10-2000
		CN 1268029 T	27-09-2000
		CN 1263438 T	16-08-2000
		WO 9855599 A	10-12-1998
		EP 0986313 A	22-03-2000
		EP 0990026 A	05-04-2000
		GB 2340834 A	01-03-2000
		GB 2341077 A	08-03-2000
		NO 995993 A	06-12-1999
		NO 995994 A	06-12-1999
		PL 337457 A	14-08-2000
		PL 337464 A	14-08-2000
		ZA 9804834 A	04-01-1999
		ZA 9804835 A	04-01-1999
WO 9712958 A	10-04-1997	AU 718010 B	06-04-2000
		AU 7392496 A	28-04-1997
		EP 0862623 A	09-09-1998
		US 6120811 A	19-09-2000
JP 8109126 A	30-04-1996	KEINE	
WO 9426883 A	24-11-1994	AU 677342 B	17-04-1997
		AU 6970594 A	12-12-1994
		CA 2140530 A	24-11-1994
		CN 1110059 A	11-10-1995
		EP 0675952 A	11-10-1995
		FI 950183 A	16-01-1995
		PL 307854 A	26-06-1995
JP 6305960 A	01-11-1994	KEINE	
EP 0913468 A	06-05-1999	JP 11113479 A	27-04-1999
		US 6083538 A	04-07-2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)